

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Madame Geneviève CHOTTARD

SUJET DE LA THÈSE

Décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté
Etude des intermédiaires de cette décomposition

Soutenue le 19 décembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE

M.-L. JOSIEN

R. COLLONGUES

B. IMELIK

Président

Examineurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Madame Geneviève CHOTTARD

SUJET DE LA THÈSE

Décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté
Etude des intermédiaires de cette décomposition

Soutenue le 19 décembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE

Président

M.-L. JOSIEN

R. COLLONGUES

B. IMELIK

} Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM. GRASSE	T Evolution des êtres organisés	MM. OLMER	T Energétique générale	MM. NICOLAS	T Géologie appliquée
PREVOST	T Chimie organique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	PANGEL	T Biologie générale
WYART	T Minéralogie & cristallographie	BARCHEWITZ	T Chimie physique	RAVIER	T Pétrographie
TEISSIER	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique	MOREL F.	T Physiologie comparée
AUGER	T Physique quantique & relativité	BUSER	T Physiologie comparée	ROSEAU	T Mécan. théorique des fluides
MONNIER	T Physiologie générale	CAMUS	T Physiologie végétale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
PIVETEAU	T Paléontologie	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	SILBER	T Chimie CPEM
ROCARD	T Physique E.N.S.	POSSOMPES	T Zoologie	UEBERSFELD	T Electronique
CARTAN	T Chimie générale	PULLMANN	T Chimie quantique	THIRY	T Mécanique céleste
LAFFITTE	T Chimie générale	TEILLAC	T Physiol. nucléaire & radioactivité	ABELES	T Physique SPCN
N...	T Géométrie supérieure	VILLE	T Econométrie	AMAT	T Thermodynamique
COULOMB	T Physique du globe	FREYMANN	T Recherches physiques	BALKANSKI	Physique M.P.C.
CRETIEN	T Chimie minérale	ROLLET	T Chimie minérale	LE CORRE	T Electricité
BOCQUET	T Zoologie	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	NATAF	T Physique nucléaire & radio-act.
KASTLER	T Physique E.N.S.	MM. CHEVALLEY	T Géométrie alg. & théo. des groupes	ECHALIER	T Biologie animale CPEM
EPHRUSSI	T Génétique	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides	BARRAUD	T Physique CPEM
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	LUCAS G.	T Géologie	DARS	T Géol. structurale & appliquée
LUCAS R.	T Recherches physiques	ALLARD	T Chimie physique	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
THOMAS A.	T Biologie	BERTHELOT	T Physique des particules fonda.	YICHNIEWSKY	T Mécan. industrielle
MORAND	T Physique enseignement	BRICARD	T Météorologie	SIGWALT	T Chimie SPCN
SOLEILLET	T Physique CPEM	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	BLAQUIERE	Automatique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MM. JULIA	T Etude des molécules nat. com.	BARUCH	Physique propédeutique
DRACH	T Biologie maritime	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ARNOUS	T Physique théorique
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MONOD	T Chimie du métabolisme	SLONINSKI	Génétique
GALLIEN	T Embryologie	BRUN	T Mécanique des fluides I	MALLIAVIN	T Math. propédeutique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	GAUDEMAR	T Chimie propédeutique
MM. THELLIER	T Chimie du Globe	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	BROUSSE	T Mécanique théorique
PONCIN	T Mécanique générale	MM. BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	ROSCHE	T Astronomie
DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres	Mme BOUSSIERES	T Géochimie	GUY	T Physique expérimentale
GAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécan.	LAZARD	T Mathématiques MPC
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MM. FRANC	T Biologie animale CPEM	MOREL P.	Physique MPC
CUVILLIER	T Micropaléontologie	SCHNELL	T Botanique tropicale	ARSAC	Programmation
TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	LEFEBVRE	T Chimie MPC
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	ACHER	T Chimie biologique	BOK	Physique fondamentale
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	CHAPEVILLE	Biochimie
DESTOUCHES	T Théorie physique	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	ENOIT	Physique CPEM
AMIEL	T Chimie générale	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	RIOT	T Chimie CPEM
MATHIEU J.P.	T Chimie optique	BOUREAU	T Botanique	PREVOST G.	Géologie ENS
COUTEAUX	T Cytologie	CURIE D.	T Biologie MGP	FAVARD P.	Biologie cellulaire
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	DURAND DELGA	T Géologie	Mme CHARNIAUX-COTTON	Biologie animale CPEM
FELDMANN	T Biologie végétale marine	HELLER	T Physiologie végétale	Mlle FICINI	Evol. des êtres organisés
JOST	T Physiologie comparée	TORTRAT	T Calcul des probabilités	MM. LEQUEUX	Chimie CPEM
FORTE	T Calcul des probabilités & physique math.	CAILLEUX	T Géologie SPCN	COHEN TANNODJI	Astronomie
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	MAGNAN	T Physique électrique	HERVE	Physique atomique
CHOUARD	T Physiologie végétale	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	Mme CHOQUET	T Mécanique analytique et	MM. TAVERNIER	Physique PC
BRELOT	T Analyse supérieure	BRUHAT	céleste	DURAND M.	Biologie animale SPCN
EICHORN	T Botanique	Mlle VEIL	T Physiologie générale	PASCAUD	Physiologie
BENARD	T Chimie appliquée	MM. LWOFF	T Microbiologie	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
DUQUE	T Statistique mathématique	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & expérimentale	MM. CAGNAC	Electricité
SOULAIRAC	T Psychophysique	CABANNES	T Mécanique théorique	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	CAIRE	T Géol. phys. & géo. dynamique	KRANSER	T Mathématiques
KIRRMANN	T Théories chimiques	COMOLET	T Mécanique des fluides	BENZECRI	T Statistiques
CHAEFAUD	T Botanique	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	VINH MAU	Physique M.G.P.
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	HOULLON	T Biologie animale	DUQUESNES	Physique CPEM
MM. LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	OLIVIER	T Anthropologie	SCHUTZENBERGER	T Programmation
DEVILLERS	T Anatomie comparée	SAMUEL	T Math. (ENS jeunes filles)	TREMILLON	Chimie MPC
EHRESMANN	T Topologie algébrique	DE POSSEL	T Analyse numérique	FAYARD	Chimie MPC
FRANCON	T Physique SPCN	CHARLOT	T Chimie analytique	BUVET	Chimie CPEM
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	CHATELET	T Chimie CPEM	AUTHIER	T Minér. et cristallographie
GODEMENT	T Mathématiques MGP	MATIER	T Physique SPCN	BONNEVILLE	Electrotechnique
PISOT	T Technique mathématiques de la physique	AUBOUIN	T Géologie	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
ROCH	T Géologie	Mme BENOIT-GEUTAL	T Physiol. nucléaire & radio-act.	M. BERGER	T Géométrie supérieure
SCHATZMANN	T Astrophysique	MM. BOUGIS	Bio. vég. marine Villefranche s/mer	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
TERMIER	T Chimie générale	RIGAUDY	T Chimie SPCN	MM. DEDONDER	T Biologie cellulaire
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	COLLONGUES	T Chimie appliquée	DUFOR	T Electronique I, U.T.
LENNUIER	T Physique M.G.P.	DUBERT	Biochimie	SCHAAL	Chimie CPEM
ROUTHIER	T Géologie appliquée	NOZIERES	T Physique fondamentale	BAUCHOT	T Anatomie comparée
Mme TONNELAT	T Physique théorique	CADIOT	Chimie organique	LANCE	SV CPEM
MM. DXMIER	T Mathématiques M.P.C.	IVANOFF	T Océanographie physique	GRAUD	Botanique E.N.S.
MM. SOUHAY	T Chimie générale	FRANÇOIS	Zoologie	HULIN	Physique PC
AIGRAIN	T Electrotechnique	TALBOT	Génie chimique	VIGIER	Génétique
BRUSSET	T Chimie systématique	Mme NOUGAREDE	Botanique	GUERN	Biologie végétale
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	MM. BRUHAT	T Mathématiques MPC	SLODZIAN	Physique CPEM
Mme CHAIX	T Chimie biologique	FOURNET	Electricité générale	LACOMBE	Logique mathématique
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	DEHEUVELS	T Math. propédeutique	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
MM. PANNETIER	T Chimie générale I	FURON	T Géologie SPCN	ARVIEU	Physique CPEM
NORMANT	T Synthèse organique	Mme GANS	T Génétique	TAXI	B.A. CPEM
YVON	T Théories physiques	MM. GENEVES	Biologie végétale CPEM	COLLENOT	B.A. CPEM
COTTE	T Physique électrique	HUPE	T Pétrographie	BASSELIER	Chimie propédeutique
DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique	HOLLANDE	T Biologie générale	BADOUAL	Electronique I, U.T.
LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.	LIONS	T Analyse numérique		
		MAITTE	T Chimie organique		

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN



Je suis heureuse de pouvoir exprimer à Monsieur le Professeur P. Laffitte ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie dans son laboratoire.

Monsieur B. Imelik, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, m'a guidée et sans cesse encouragée au cours de ce travail. Je lui suis très sincèrement reconnaissante de la sollicitude qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie Mademoiselle M.L. Josien et Monsieur R. Collongues, Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris, de m'avoir fait l'honneur d'être membres du jury.

Ce travail a pu être réalisé grâce à une bourse de Thèse du Commissariat à l'Energie Atomique. Il m'est agréable de remercier en particulier :

Monsieur H. Salesse, Chef du Département de Métallurgie.

Monsieur R. Caillat, Chef du Service de Chimie des Solides.

Monsieur J. Elston, Chef de la Section d'Etude des réfractaires.

Mes remerciements vont également à Monsieur J. Fraissard, Maître-Assistant à la faculté des Sciences pour ses conseils, à mes camarades et au personnel du laboratoire pour la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée.

INTRODUCTION

Le trioxyde d'uranium UO_3 occupe une place importante dans l'industrie nucléaire, comme intermédiaire dans la préparation de l'uranium et de l'oxyde UO_2 , qui sont les deux combustibles nucléaires les plus utilisés (1).

L'oxyde UO_3 est obtenu par décomposition thermique de composés tels que :

- le nitrate d'uranyle hexahydraté $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- l'uranate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2 \text{O}_7$.
- le peroxyde d'uranium $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le choix des deux derniers composés comme produits de départ implique l'obtention préalable du nitrate d'uranyle hexahydraté, qui est ensuite transformé en uranate ou en peroxyde. On peut donc penser que la préparation à partir de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, plus directe, est plus avantageuse. Cependant l'oxyde ainsi obtenu contient des traces d'impuretés, principalement des groupements nitrate (2) et de l'eau (3), difficiles à éliminer ultérieurement. La voie directe perd ainsi une part de son intérêt, les deux autres méthodes conduisant à des oxydes de plus grande pureté.

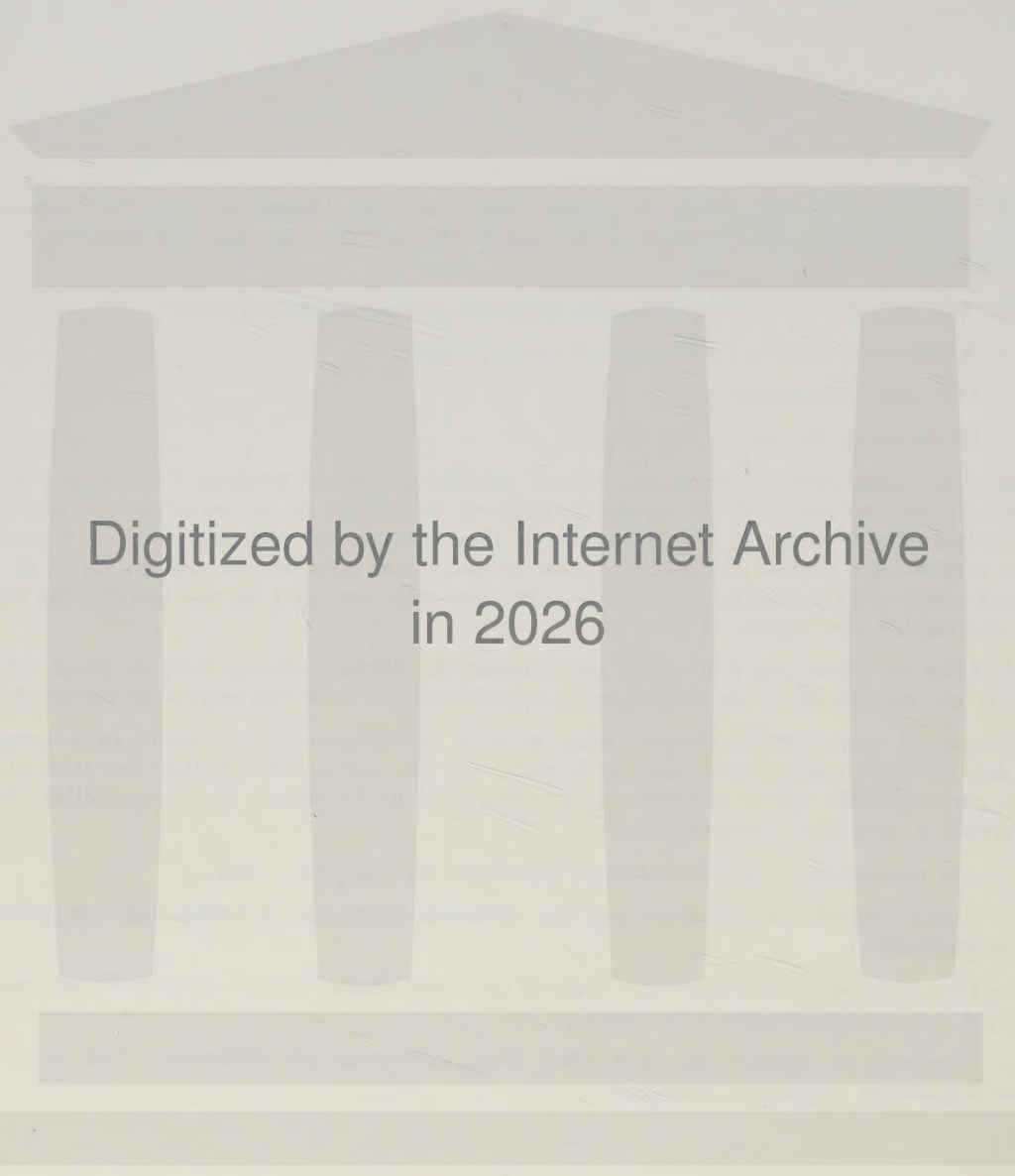
Le problème de l'obtention d'un oxyde pur à partir du nitrate présente donc un grand intérêt ; à notre avis, il est subordonné à une connaissance approfondie de la décomposition du nitrate d'uranyle.

La méthode de traitement thermique, mise au point au laboratoire (4), nous a paru susceptible d'apporter des résultats intéressants dans ce domaine car elle permet de réaliser des traitements thermiques très reproductibles par le contrôle de la pression et de la vitesse de décomposition. Nous avons ainsi été amenés à envisager successivement :

- son application à la décomposition thermique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- l'isolement et l'identification par des méthodes chimiques et radiocristallographiques des composés intermédiaires,
- l'étude du mode de liaison de l'eau et des groupements nitrate au sein de ces composés, en faisant appel à la spectrographie infra-rouge,
- l'étude de la mobilité des molécules d'eau, présentes aux différents stades de la décomposition, par résonance magnétique nucléaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale. Tome XV fascicules 1 (1961) 2 et 4 (1967).
- (2) J.K. DAWSON, E. WAIT, K. ALCOCK et D.R. CHILTON - J. Chem. Soc., 1956, 3531-40.
- (3) P. PERIO - Bull. Soc. Chim., 1953, 776.
- (4) J. ROUQUEROL - Bull. Soc. Chim., 1964, 31.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549932_0001

CHAPITRE I

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ SOUS PRESSION CONSTANTE

I - INTRODUCTION

Les premiers travaux consacrés à l'étude de l'action de la chaleur sur les nitrates d'uranyle hydratés datent du début du 20^{ème} siècle (1 à 5). Leurs auteurs décrivent des traitements effectués à diverses températures et sous atmosphères variées : le produit obtenu diffère selon les conditions opératoires. Ainsi M. Markétos (4) isole le nitrate d'uranyle anhydre par traitement du nitrate trihydraté $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 170-180°C dans un courant d'acide nitrique, tandis que de Forcrand (5) obtient le monohydrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en traitant le dihydrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 98 °C dans un courant de CO_2 sec.

Plus récemment Bridge et coll. (6) effectuent la pyrolyse de l'hexahydrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dans un courant de gaz inerte, en l'absence des gaz de décomposition. Ils constatent l'existence d'un nitrate pratiquement anhydre vers 190°C, que la pression soit normale ou réduite ; l'élimination de NO_2 se fait au-dessus de cette température et conduit au trioxyde UO_3 , à l'état amorphe.

Par thermogravimétrie de l'hexahydrate à la pression atmosphérique, Wendlandt (7) observe un palier de décomposition correspondant au nitrate anhydre vers 200-220°C, tandis que Duval (8) signale uniquement un ralentissement de la perte de poids vers 350°C, correspondant à l'oxyde UO_3 . Les thermogrammes obtenus sous pression réduite par Dawson et coll. (9) présentent trois paliers correspondant à $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ et UO_3 .

Par analyse thermique différentielle, Lodding et Ojamaa (10) distinguent deux modes de décomposition de l'hexahydrate, selon qu'ils opèrent dans un courant d'air sec, ou de vapeur d'eau ; à l'air sec, les phases intermédiaires successives sont $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ et UO_3 , tandis qu'en présence de vapeur d'eau il se forme successivement $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ puis UO_3 , $0,8\text{H}_2\text{O}$ et UO_3 .

Des études cinétiques de la décomposition de nitrates d'uranyle hydratés ont également été faites. Selon Ondrejcin et Garrett (11), la décomposition de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ procède en deux étapes successives de déshydratation puis de dénitrification, des réactions secondaires pouvant toutefois se produire, conduisant à l'obtention de composés tels que $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ et UO_3 , H_2O . Pour Hartland et Nesbitt (12) la décomposition de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en UO_3 se fait par l'intermédiaire de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Comme on peut le constater les résultats obtenus par les différentes méthodes sont disparates ; toutefois nous en avons dégagé deux faits essentiels :

- les étapes de la décomposition sont mieux définies sous pression réduite que sous pression atmosphérique,

- les processus de la décomposition semblent différents selon qu'elle est conduite en présence ou en l'absence de vapeur d'eau.

Il nous a donc paru intéressant d'appliquer au cas du nitrate d'uranyle hexahydraté la méthode de décomposition thermique mise au point par J. Rouquerol (13), méthode qui permet de réaliser une décomposition à la fois sous pression réduite et en présence de vapeur d'eau.

II - METHODE DE DECOMPOSITION

II-1 - Principe de la méthode

La décomposition thermique s'effectue sous une pression réduite, maintenue constante par asservissement du chauffage de l'échantillon à la pression de l'atmosphère gazeuse qui l'entoure. Il en résulte qu'elle se déroule à une vitesse constante, puisque pour un appareillage donné (géométrie de l'enceinte, débit du groupe de pompage), la vitesse d'élimination d'une vapeur donnée ne dépend que de sa pression (13). Il existe ainsi une relation linéaire entre le temps et la quantité de vapeur éliminée, ce qui permet d'obtenir les variations de la température de l'échantillon en fonction de la quantité de molécules gazeuses éliminées, à partir du simple enregistrement des variations de la température en fonction du temps. Les renseignements sont donc identiques à ceux donnés par l'analyse thermogravimétrique. La différence essentielle est que, dans la méthode employée, à l'inverse de la thermogravimétrie, c'est la perte de poids qui varie linéairement en fonction du temps, la température évoluant de façon discontinue ; ce qui justifie la présentation des courbes d'analyse thermique où les axes sont inversés par rapport à ceux des courbes d'analyse thermogravimétrique classique.

II-2 - Appareillage

a) Description

L'appareil construit est représenté à l'échelle 1/10 (fig. 1). Il est réalisé en pyrex, l'ampoule porte-échantillon étant en quartz ou en pyrex ; les vapeurs éliminées sont arrêtées avant le groupe de pompage par une colonne de perchlorate de magnésium pour l'eau, par un piège froid (acétone-carboglace) pour le peroxyde d'azote. La pesée des pièges peut permettre un contrôle éventuel des quantités de gaz éliminées.

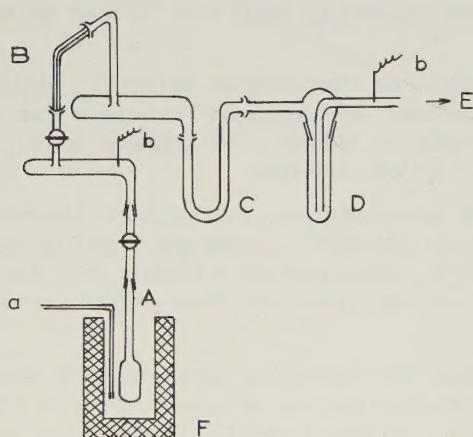


Figure 1 - Schéma de l'appareil

A : porte échantillon ; B : conduit capillaire ;
C : colonne desséchante ; D : piège ; E : pompe ;
F : four ; a : thermocouple ; b : jauge.

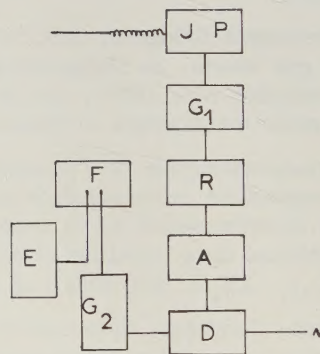


Figure 1 bis - Schéma du montage électrique de régulation thermique.

JP : jauge de Pirani ; G : galvanomètre ;
R : relais ; A : altermostat ; D : disjoncteur ;
F : four ; E : enregistreur.

Afin de pouvoir disposer, pour une même pression de régulation de toute une gamme de vitesses de décomposition, ou inversement, l'ampoule porte-échantillon est reliée au groupe de pompage par des conduits capillaires de longueurs et de diamètres différents.

En ce qui concerne le système de régulation (schéma 1 bis), la pression est mesurée par une jauge de Pirani, dont les indications sont transmises à un galvanomètre régulateur, assurant par l'intermédiaire d'un relais le chauffage du four.

Soit P_0 la pression à laquelle on désire effectuer le traitement et P la pression au-dessus de l'échantillon, lorsque $P = P_0 - \Delta P$ le chauffage est enclenché, entraînant une élévation de la température de l'échantillon, et à partir d'une température T_1 sa décomposition ; la pression P s'accroît du

fait du dégagement gazeux et lorsque $P = P_0 + \Delta P$ le chauffage s'arrête permettant ainsi une diminution de la pression jusqu'à P_0 puis $P_0 - \Delta P$, alors le chauffage s'enclenche à nouveau. En choisissant un ΔP suffisamment petit on réalise ainsi au-dessus de l'échantillon une atmosphère autogénérée dont la pression P est constante et égale à P_0 . Cette régulation "tout ou rien" est en fait remplacée par une régulation proportionnelle selon Gouy (des détails sont donnés dans la référence (14)).

Un second régulateur, relié à un thermocouple, assure l'arrêt du traitement à une température déterminée (le thermocouple est situé à l'extérieur de l'ampoule, au niveau de l'échantillon).

Enfin, lorsque l'on travaille dans une gamme de température assez étendue, un dispositif annexe permet de faire varier automatiquement la tension du courant d'alimentation du four, de façon à maintenir constante la vitesse de chauffe (voir référence 14).

b) Caractéristiques de fonctionnement

La gamme de pressions réalisées s'étend de 0,05 à 10 mm Hg. La limite supérieure est imposée par la tension de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante. La réalisation de pressions supérieures aurait nécessité de placer l'ensemble de l'appareil dans un thermostat, ce qui aurait impliqué un fonctionnement de la jauge de Pirani à une température supérieure à celle pour laquelle elle est conçue, et par conséquent l'obligation d'en corriger les indications. Par ailleurs la jauge ne résiste que pendant un temps très limité à des pressions de NO_2 supérieures à 10 mm Hg.

Les vitesses d'écoulement des gaz de décomposition ont été déterminées, pour différents conduits capillaires et différentes pressions. Les vitesses d'élimination de la vapeur d'eau varient entre 0,1 et 18,5 millimoles/heure ; celles des vapeurs nitreuses entre 0,2 et 11 millimoles/heure. La reproductibilité des débits gazeux, pour des conditions identiques de pression et d'écoulement est de 2 % environ.

L'échantillon à traiter est finement broyé. Afin de limiter les effets de la diffusion gazeuse et de la diffusion thermique les quantités de produit utilisées sont en général de l'ordre du gramme.

Le nitrate d'uranyle hexahydraté utilisé dans nos différents essais est obtenu, à partir du produit commercial pour analyses, après deux à trois recristallisations successives dans l'eau.

II-3 - Qualités de la méthode

D'après son principe, on voit que la méthode permet de contrôler la pression et la vitesse de la décomposition, paramètres dont l'importance est déterminante dans un traitement thermique.

Elle permet, d'autre part, d'étudier facilement l'influence de la vapeur éliminée sur le processus de décomposition (influence de la vapeur d'eau sur une déshydratation par exemple), puisqu'elle maintient une atmosphère autogénérée, à une pression déterminée, au-dessus de l'échantillon. Dans le cas du nitrate d'uranyle hexahydraté, on pourra suivre l'influence de la vapeur d'eau sur la déshydratation des différents hydrates, puis celle du peroxyde d'azote sur la dénitruration. Toutefois dans un cas comme celui-ci, le changement de nature du dégagement gazeux au cours de la décomposition exige des précautions dans le passage de la variable temps à la variable quantité de molécules gazeuses éliminées, chaque gaz ayant sa vitesse propre d'élimination. Nous voyons apparaître ici ce qui constitue, à notre avis, la limite d'application de la méthode : l'interprétation des courbes expérimentales devient difficile, lorsque la décomposition met en jeu plus de deux ou trois vapeurs de natures différentes et inextricable si les différentes réactions d'élimination se chevauchent.

Sur le plan pratique, il convient de noter que cette méthode permet de traiter dans des conditions satisfaisantes des quantités de produit assez importantes (jusqu'à 2 g). Ceci facilite l'isolement et l'étude des phases intermédiaires.

III - DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ SOUS PRESSION CONSTANTE

III-1 - Essais préliminaires

Avant d'effectuer une décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté, nous avons étudié l'effet d'une diminution de la pression au-dessus de l'échantillon, à température ambiante. Les valeurs de tension de dissociation des hydrates à 6, 3 et $2\text{H}_2\text{O}$, obtenues par Vdovonko et Sokolov (15), ne peuvent être qu'indicatives ; en effet elles sont déterminées à l'équilibre et peuvent varier de façon considérable en régime dynamique.

Nous avons donc enregistré en fonction du temps les variations de pression dans l'ampoule de traitement, lorsqu'on la relie au groupe de pompage, et qu'elle contient ou non un échantillon de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fig. 2, courbes a et b ; l'échelle des pressions de la jauge de Pirani n'étant pas linéaire, il en est de même de celle des ordonnées). La courbe, obtenue par différence des deux courbes précédentes (a et b), donne les variations de la pression de vapeur d'eau au-dessus de l'échantillon en fonction du temps (fig. 3). Cette courbe présente deux maxima que nous attribuons à la décomposition de l'hexahydrate en trihydrate (point B), et du trihydrate en dihydrate (point D). Cette attribution est faite en déterminant les variations de poids de l'ampoule de traitement et de la colonne desséchante, en arrêtant successivement le traitement aux points A, C et E de la courbe 3. De la même manière, nous avons établi qu'un traitement même prolongé, à température ambiante, sous une pression de 10^{-3} mm Hg ne permet pas de dépasser le stade dihydrate.

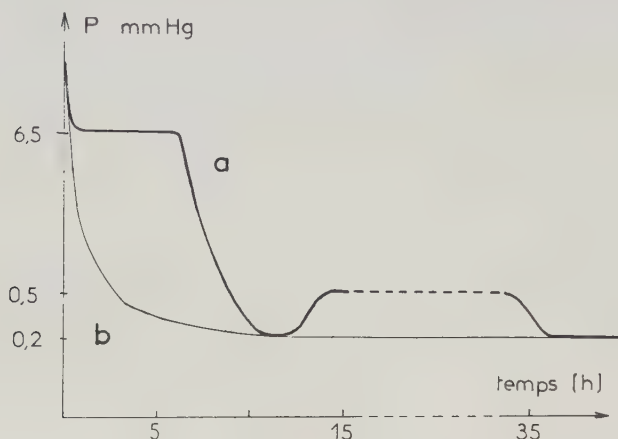


Figure 2 - Variation de la pression en fonction du temps à la température ambiante.
a : en présence d'hexahydrate b : sans hexahydrate.

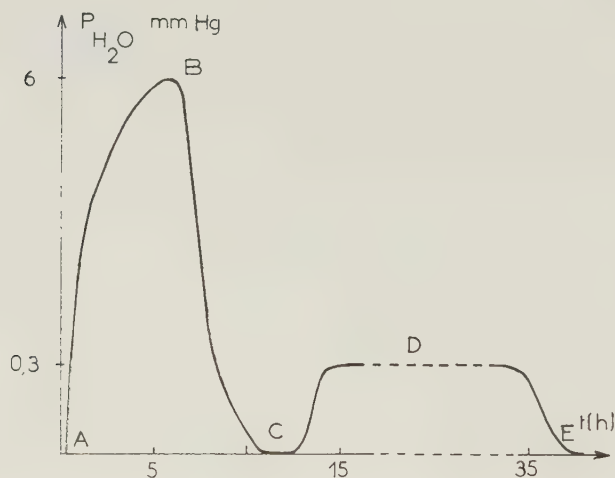


Figure 3 - Variation de la tension de vapeur d'eau en fonction du temps à la température ambiante.

Des résultats précédents, nous pouvons déduire des valeurs approximatives des tensions de dissociation des différents hydrates en régime dynamique : pour $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6 mm Hg ; pour $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,3 mm Hg.

Il apparaît ainsi que pour suivre dans sa totalité la décomposition thermique de l'hexahydrate, il faut opérer sous une pression supérieure à 6 mm Hg. Si on effectue le traitement thermique sous une pression inférieure le produit initial est en fait un mélange en proportions variables d'hexahydrate et de trihydrate ; si la pression est inférieure à 0,3 mm Hg, le produit initial contient également du dihydrate.

Nous décrirons donc la décomposition thermique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sous 7 mm Hg.

III-2 - Décomposition thermique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sous 7 mm Hg, la décomposition thermique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, suivie par l'enregistrement des variations de la température en fonction du temps, présente six étapes successives. Sur la courbe expérimentale (fig. 4), après passage de la variable temps à la variable pourcentage d'eau éliminée, nous pouvons identifier les premières étapes de la décomposition : elles correspondent à l'élimination de trois molécules d'eau pour la première, puis pour les trois suivantes d'une molécule d'eau à chaque fois. Nous verrons plus loin (III-3) pourquoi les longueurs des paliers de la courbe ne respectent pas rigoureusement ces proportions.

La décomposition s'effectue donc selon les réactions successives suivantes :

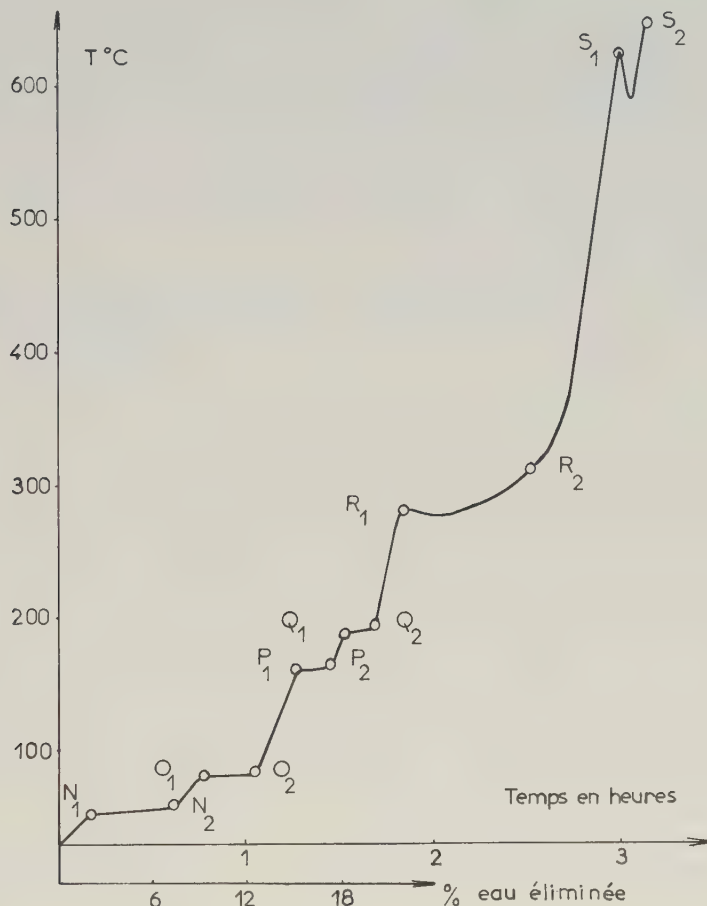
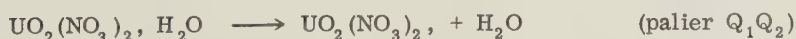
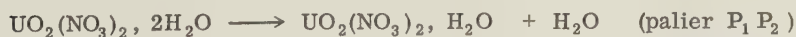
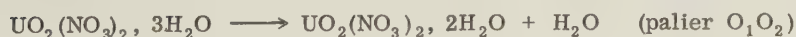
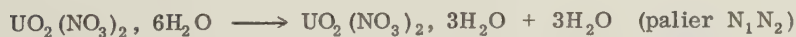
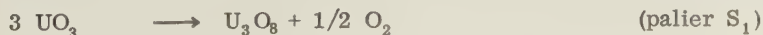


Figure 4 - Décomposition thermique de l'hexahydrate sous une pression de 7 mm Hg.



Ensuite interviennent successivement les réactions :



Cette dernière étape se traduit, sur la courbe expérimentale, non par un véritable palier, mais par un pic de température, le dégagement d'oxygène très brutal provoquant une importante montée de la pression, qui entraîne une diminution de la température jusqu'à ce que la pression revienne à 7 mm Hg. A ce dernier stade, les conditions opératoires ne permettent plus de maintenir la pression constante.

Le schéma réactionnel proposé a été confirmé par l'isolement et la caractérisation des composés intermédiaires représentés aux points N_2 , O_2 , P_2 , Q_2 , R_2 et S_2 de la courbe 4 (voir chapitre II).

III-3 - Influence des conditions opératoires

Parmi les facteurs susceptibles d'influer sur les décompositions thermiques, on distingue en général ceux liés à l'échantillon : granulométrie, disposition dans le porte-échantillon, et ceux liés au mode opératoire : vitesse de décomposition et pression de l'atmosphère gazeuse.

En ce qui concerne les premiers, nous avons constaté, bien que l'allure de la courbe de décomposition thermique ne soit pas modifiée, que le traitement effectué sur des cristaux de trop grande taille, ou sur des quantités de produit trop importantes conduisait aux différentes étapes de la décomposition à des produits non homogènes. Nous avons donc employé des échantillons pesant moins de 2 g.

Nous avons étudié plus en détail l'influence des conditions opératoires.

a) Pression de décomposition

Nous avons déjà signalé au paragraphe II-2 que l'atmosphère entourant l'échantillon est constituée par les gaz de décomposition ; nous ne pouvons donc pas faire varier sa composition, mais uniquement sa pression.

La vitesse de décomposition étant maintenue constante, grâce à l'emploi de différents capillaires (cf. II-1 et III-1), nous avons étudié l'influence de la pression.

En accord avec les conclusions du paragraphe III-1, un des premiers effets de l'abaissement de la pression est la disparition des premiers paliers de la décomposition. Si la pression est inférieure à 6 mm Hg, le passage de l'hexahydrate au trihydrate s'effectue à la température ambiante et la courbe d'analyse thermique ne présente plus que cinq paliers ; leur nombre se réduit à quatre, si la pression est inférieure à 0,3 mm Hg (dans ces conditions, nous déterminons, par pesée, la teneur en eau de l'échantillon, juste avant le début du traitement thermique).

Nous avons étudié plus particulièrement l'influence de la pression sur les paliers O, P, Q que nous retrouvons dans pratiquement tout le domaine de pressions réalisables.

D'une part, la température caractéristique des différents paliers augmente en même temps que l'on accroît la pression à laquelle s'effectue la décomposition. Ainsi, si l'on compare (fig. 5) deux traitements effectués à 0,6 et 3 mm Hg, on constate que les températures des paliers P, par exemple, sont respectivement $T_{P_1} = 120^\circ\text{C}$ et $T_{P_2} = 138^\circ\text{C}$

D'autre part, l'écart de température entre deux paliers successifs augmente généralement avec la pression ; ainsi sous 0,3 mm Hg $T_{R_1} - T_{Q_1} = 78^\circ\text{C}$ tandis que sous 3 mm Hg $T_{R_2} - T_{Q_2} = 92^\circ\text{C}$.

Il résulte de ces constatations, qu'en règle générale, on obtient une meilleure séparation des paliers successifs en opérant à une pression élevée.

Signalons cependant, que pour une pression de 10 mm Hg, chaque étape de la décomposition se traduit par un dégagement gazeux très brutal, entraînant une forte surpression, qui s'élimine lentement jusqu'à l'apparition de l'étape suivante, d'où une allure en dents de scie de la courbe d'analyse thermique (fig. 5 bis).

b) Vitesse de décomposition

Pour étudier ce paramètre nous avons effectué des décompositions à une même pression (cf. III-1). Sur la figure 6 nous avons représenté les courbes (a) obtenues sous 7 mm Hg et correspondant à des vitesses V_1 et V_2 telles que $V_2 = 2 V_1$ ainsi que les courbes (b) obtenues sous 0,6 mm Hg et correspondant à des vitesses V_1 et V_2 telles que $V_2 = 22 V_1$.

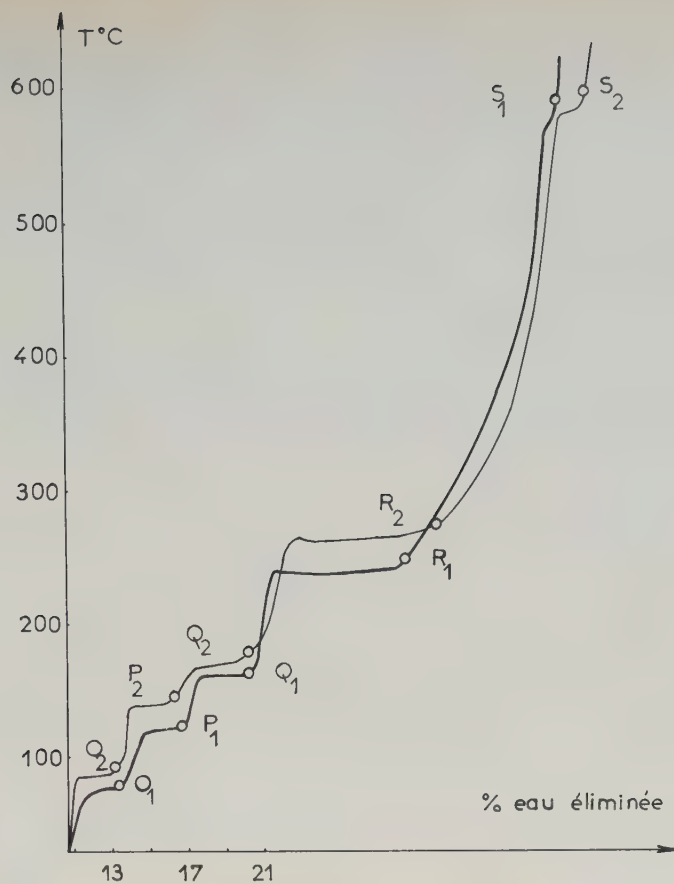


Figure 5 - Influence de la pression
 courbe 1 : décomposition sous 0,6 mm Hg.
 courbe 2 : décomposition sous 3 mm Hg

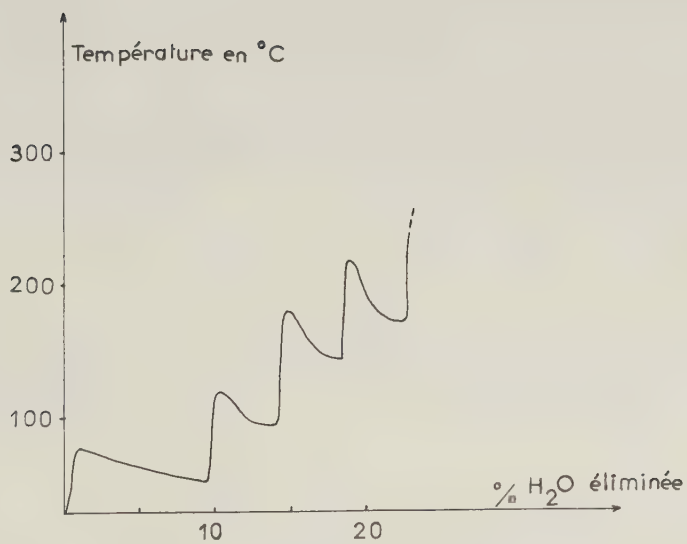


Figure 5 bis - Influence de la pression : décomposition sous 10 mm Hg.

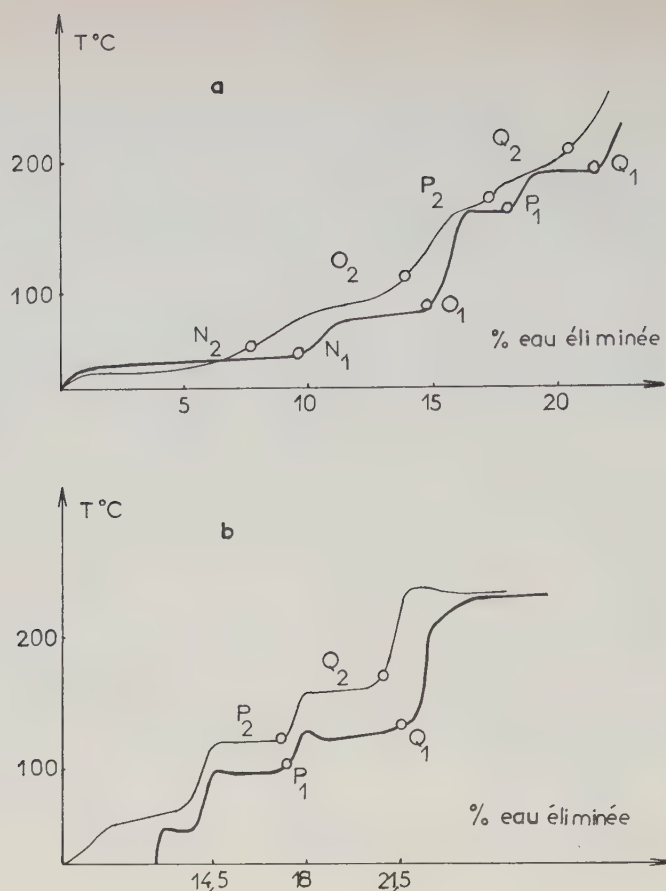


Figure 6 - Influence de la vitesse
 courbe a : $V_2 = 2 V_1$
 courbe b : $V_2 = 22 V_1$.

On constate que, lorsque la vitesse de décomposition diminue :

- les paliers sont mieux définis (très net sur les courbes a), en particulier, leurs longueurs sont plus rigoureusement en rapport avec les quantités théoriques d'eau éliminée,

- la température de chaque palier diminue, pour les courbes b on a $T_{P_1} = 92^{\circ}\text{C}$, $T_{P_2} = 130^{\circ}\text{C}$.

Ainsi il est nécessaire d'opérer à une vitesse suffisamment faible pour obtenir une séparation correcte des différents paliers ; il est toutefois inutile de descendre au-dessous de 0,2 millimole H_2O /heure, car cela n'entraîne pas d'amélioration nouvelle et allonge exagérément la durée des expériences.

IV - CONCLUSION

Après avoir adapté la méthode de traitement thermique de J. Rouquerol au cas d'un sel hydraté, nous avons établi que la décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté, sous une pression constante de 7 mm Hg, s'effectue par étapes successives correspondant à la formation des composés intermédiaires suivants : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, UO_3 et U_3O_8 .

L'étude des conditions opératoires nous a ensuite montré que, pour obtenir une bonne séparation de ces différentes étapes, il fallait mener la décomposition à faible vitesse (0,2 à 10 millimoles H_2O /heure) et sous pression suffisamment élevée (0,3 à 8 mm Hg).

La méthode de décomposition à pression constante utilisée se révèle intéressant à plusieurs égards :

- la comparaison de nos résultats à ceux de l'analyse thermogravimétrique classique, sous pression réduite (9), montre que nous mettons en évidence un plus grand nombre d'intermédiaires, essentiellement dans la phase de déshydratation. Ceci permet d'envisager l'application de la méthode à d'autres réactions de décomposition d'hydrates.

- les hydrates à 3 et 2 H_2O étaient préparés, jusqu'ici, par déshydratation de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 6 H_2O en présence d'acide sulfurique (16), tandis que le nitrate anhydre était obtenu par décomposition thermique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 2NO_2 , résultant de l'action sur UO_3 de N_2O_4 liquide (17). Quant à $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, H_2O , parfois signalé, il n'avait jusqu'ici été isolé que par de Forcrand en 1913 (5). Etant données les quantités de produit sur lesquelles nous pouvons effectuer la décomposition, nous disposons en fait d'une méthode de préparation de ces différents composés intermédiaires. Nous pouvons donc envisager leur étude par des méthodes physico-chimiques ; et par là même, mieux connaître les processus de décomposition conduisant au trioxyde.

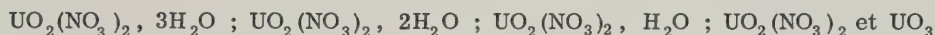
BIBLIOGRAPHIE

- (1) F.W. OECHSNER de CONINCK - C.R., 1901, 132, 204.
- (2) A.M. VASIL'EV - Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obschestra, 1910, 42, 570
- (3) P. LEBEAU - C.R. 1912, 154, 1612
- (4) M. MARKETOS - C.R. 1912, 155, 210.
- (5) M. de FORCRAND - C.R., 1913, 156, 1044.
- (6) J.R. BRIDGE, C.W. MELTON, C.M. SCHWARTZ et D.A. VAUGHAN - U.S. Atomic Energy Comm. B.M.I., 1956, 1110.
- (7) W.W. WENDLANDT - Anal. Chim. Acta, 1956, 15, 435.
- (8) C. DUVAL et C. WADIER - Anal. Chim. Acta, 1960, 23, 257.
- (9) J.K. DAWSON, E. WAIT, K. ALCOCK et D.R. CHILTON - J. Chem. Soc. 1956, 3531.
- (10) W. LODDING, et L. OJAMAA - J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 1261
- (11) R.S. ONDREJCIN et T.P. GARRETT - J. Phys. Chem., 1961, 65, 470.
- (12) S. HARTLAND et R.S. NESBITT - J. Appl. Chem., 1964, 14, 406.
- (13) J. ROUQUEROL - Bull. Soc. Chim., 1964, 31.
- (14) J. MAYET - Thèse 3° cycle Paris 1966.
- J. MAYER, J. ROUQUEROL, J. FRAISSARD et B. IMELIK - Bull. Soc. Chim., 1966, 2805.
- (15) V.M. VDOVENKO et A.P. SOKOLOV - Radiokhym., 1959, 1, 117.
- (16) KATZIN, SIMON et FERRARO - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1191.
- (17) G. GIBSON et J.J. KATZ - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 5436.

CHAPITRE II

A - ETUDE ANALYTIQUE DES COMPOSES ISOLÉS AU COURS DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les courbes d'analyse thermique obtenues précédemment permettent de caractériser les intermédiaires de la décomposition de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par les formules suivantes :



Avant d'aller plus loin dans l'étude de ces composés il semble nécessaire :

- de confirmer, par des méthodes classiques de l'analyse chimique, la formule qui leur est attribuée,
- de les identifier par leurs diagrammes de rayons X, qui seront comparés lorsque cela sera possible avec ceux de la bibliographie.

I - ANALYSE CHIMIQUE

Nous avons déterminé les teneurs en uranium, azote et eau des composés isolés. Dans le cas de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ des précautions doivent être prises étant donné leur caractère fortement hygroscopique.

I-1 - Dosage de l'uranium

L'uranium est dosé, par gravimétrie, à l'état d'oxyde U_3O_8 . Le mode opératoire suivi est celui de Grundy et Hamer (1).

Pour des échantillons de 150 à 200 mg, en limitant au maximum les effets de l'humidité atmosphérique, la précision est de 0,4 %.

I-2 - Dosage de l'azote

L'azote est dosé par la méthode de Dewarda, selon le mode opératoire décrit par Kieselbach (2). L'appareillage utilisé est inspiré de celui de Claudel (3). La reproductibilité des résultats est de l'ordre de 1 %.

I-3 - Dosage de l'eau

L'eau est dosée par la méthode de Karl Fischer, selon la technique du dosage en retour (4), le point d'équivalence se traduisant par l'inversion de polarisation d'un trèfle cathodique.

La reproductibilité des résultats est de 1 % dans le cas des hydrates à 6, 3 et 2 H_2O , elle est de l'ordre de 2 % dans le cas de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, à cause de son caractère hygroscopique et de sa faible teneur en eau.

I-4 - Résultats

Les résultats de ces dosages figurent dans le tableau 1 bis : nous avons porté dans chaque case deux valeurs, correspondant aux teneurs extrêmes obtenues pour des produits provenant de nos différents essais de préparation, dans des conditions variées de vitesse et de pression de décomposition (tableau 1).

Tableau 1

Composé	Pression mm Hg	Température °C	Vitesse élimination H ₂ O (10 ⁻³ mole/h)
UO ₂ (NO ₃) ₂ , 3H ₂ O	7 - 4,5	40 - 55	18 - 15
UO ₂ (NO ₃) ₂ , 2H ₂ O	7 - 2	60 - 70	18 - 3
UO ₂ (NO ₃) ₂ , H ₂ O	7 - 0,1	68 - 110	2 - 0,05
UO ₂ (NO ₃) ₂	7 - 0,2	85 - 170	2 - 0,1
UO ₃	7 - 0,3	150 - 250	2 - 0,05

Tableau 1 bis

Composé	Teneur en U %		Teneur en N %		Teneur en H ₂ O %	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
UO ₂ (NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	46,9 - 47,4	47,39	5,50 - 5,65	5,58	21,6 - 22,2	21,5
UO ₂ (NO ₃) ₂ , 3H ₂ O	52,6 - 53,0	53,32	6,05 - 6,15	6,24	12,2 - 12,6	12,07
UO ₂ (NO ₃) ₂ , 2H ₂ O	54,4 - 54,9	55,32	6,31 - 6,46	6,51	8,6 - 9,8	8,38
UO ₂ (NO ₃) ₂ , H ₂ O	57,1 - 58,3	57,74	6,67 - 6,95	6,80	5,1 - 6,8	5,77
UO ₂ (NO ₃) ₂	60,3 - 61,6	60,37	6,71 - 7,10	7,11		
UO ₃	78,6 - 82,5	83,22				

Nous voyons que la diversité des conditions d'obtention de ces différents composés permet néanmoins un accord satisfaisant entre les valeurs expérimentales et calculées, à condition de rester dans les domaines de vitesse et de pression déterminés plus haut.

II - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les différents nitrates et oxydes isolés ont été examinés par la méthode des poudres ; chaque fois que cela a été possible, nous avons confronté nos résultats avec ceux de la bibliographie.

II-1 - Bibliographie

Nous avons résumé, dans le tableau 2, certaines des caractéristiques cristallographiques des nitrates hexa, tri et di-hydratés, et des oxydes UO₃ et U₃O₈, obtenues par des études de diffraction sur monocristal.

Si on se limite au simple point de vue analytique, les données relatives aux diagrammes de poudre sont peu nombreuses : elles concernent essentiellement le nitrate d'uranyle hexahydraté (10, 11) et l'oxyde U₃O₈ (12). On peut également signaler les résultats de A.J. King et coll. (13), relatifs aux hydrates à 3 et 2 H₂O, bien qu'ils ne comportent aucune précision sur la composition des produits examinés et les conditions d'obtention des diagrammes.

Tableau 2

Composé	Système cristallin	Groupe Spatial	Paramètres de la maille	Nombre de molécules par maille
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5)	orthorhombique	Cmc_{21}	$a = 13,197 \text{ \AA}$ $b = 8,035 \text{ \AA}$ $c = 11,467 \text{ \AA}$	4
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6)	triclinique	P_1	$a = 5,73 \text{ \AA}$ $b = 6,99 \text{ \AA}$ $c = 7,21 \text{ \AA}$ $\alpha = 115^\circ$ $\beta = 119^\circ 5$ $\gamma = 82^\circ$	1
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)	monoclinique	C_n	$a = 10,52 \text{ \AA}$ $b = 5,93 \text{ \AA}$ $c = 6,95 \text{ \AA}$ $\beta = 72^\circ$	2
$\text{UO}_3 \alpha (*)$ (8)	hexagonal	$\text{C}_{3m} - \text{D}_{3d}^3$	$a_1 = 3,963 \text{ kX}$ $a_3 = 4,160 \text{ kX}$	1
U_3O_8 (9)	orthorhombique		$a = 6,703 \text{ \AA}$ $b = 3,969 \text{ \AA}$ $c = 4,136 \text{ \AA}$	

(*) Il existe en fait une variété amorphe et cinq variétés cristallisées (α , β , γ , δ , ϵ) du trioxyde UO_3 . Seules les variétés α et δ ont fait l'objet d'une étude de structure.

II-2 - Technique expérimentale

Les diagrammes de poudre ont été obtenus à l'aide d'un montage Debye-Scherrer (chambre photographique Philips de 114,6 mm de diamètre), en utilisant la raie K_α du cuivre, la raie K_β étant éliminée par un filtre de nickel. La plupart des composés étant hygroscopiques, nous les avons examinés dans des capillaires en verre de Lindemann, remplis en atmosphère sèche contrôlée et obturés par une résine étanche du type "araldite".

Initialement, nous avons obtenu des résultats peu reproductibles en scellant les capillaires à la flamme car les soudures étaient fréquemment poreuses.

II-3 - Résultats

A partir des clichés expérimentaux, nous avons calculé les distances interréticulaires successives, et déterminé les intensités relatives des raies correspondantes.

a) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le diagramme obtenu coïncide avec celui de la référence (11), beaucoup plus complet que celui de la fiche A.S.T.M. (10).

b) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 3).

Nos résultats sont en accord avec ceux de King et coll. (13) ; dans le cas du dihydrate, ces auteurs observent quelques raies supplémentaires, d'intensité faible ou moyenne, dont les positions coïncident avec celles de raies fortes du trihydrate ; nous pensons donc que ces raies ne sont pas caractéristiques du dihydrate.

Tableau 3

Trihydrate		Dihydrate	
U % = 53,1 dÅ	U % calc. = 53,3 I	U % = 54,9 dÅ	U % calc. = 55,3 I
6,15	80	6,42	50
5,50	40	5,05	100
5,40	50	4,93	20
5,06	80	4,66	80
4,87	80	4,32	50
4,68	80	3,72	100
3,99	80	2,96	80
3,69	50	2,89	80
3,45	100	2,71	20
3,39	50	2,52	20
3,16	5	2,41	5
3,09	20	2,36	5
2,94	20	2,26	50
2,80	20	2,19	20

Par ailleurs, Bridge et coll. (14) signalent que le trihydrate conserve sa structure cristalline, lorsqu'on abaisse sa teneur en eau jusqu'à une valeur proche de celle de l'hydrate inférieur (le dihydrate aurait un comportement analogue). Nous avons examiné des échantillons en cours de déshydratation, prélevés en différents points des paliers de température de la courbe d'analyse thermique. Le diagramme d'un mélange hexahydrate (62 %) - trihydrate (28 %) est la superposition de ceux des constituants, tandis que les diagrammes de différents mélanges trihydrate - dihydrate (45 % - 55 % ; 70 % - 30 %) sont identiques à celui du constituant majoritaire. Les résultats de Bridge semblent donc liés à la méthode de décomposition utilisée, et non caractéristiques des hydrates eux-mêmes.

c) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, H_2O et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (tableau 4).

N'ayant aucune donnée bibliographique relative à l'étude radiocristallographique de ces composés, nous avons soigneusement vérifié la reproductibilité des diagrammes, pour des échantillons préparés dans différentes conditions de pression et de vitesse de décomposition.

Tableau 4

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	
U % = 57,5 dÅ	U % calc. = 57,7 I	U % = 60,7 dÅ	U % calc. = 60,4 I
6,54	50	6,53	20
6,21	80		
5,57	50		
5,10	100	5,17	100
4,87	90	4,99	80
4,69	5	4,60	70
		4,31	20
4,18	50		
3,97	20		
3,75	50	3,68	20
3,47	20	3,56	5
		3,45	50
3,32	20	3,32	20
3,09	50	3,06	5
2,96	5	2,94	5
2,91	5		
2,64	20	2,68	5
		2,59	30
2,52	5	2,56	20

Dans le cas du nitrate anhydre, les résultats obtenus sont très reproductibles.

Pour $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, H_2O , la qualité des diagrammes est assez variable, peut-être à cause d'une cristallisation médiocre de certains échantillons. Toutefois nous avons pu obtenir quelques clichés bien définis, dont l'étude nous a permis d'attribuer un diagramme caractéristique à $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, H_2O , nettement distinct de ceux de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, et également du diagramme qui résulte du mélange en quantités égales de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$.

Il est facile de vérifier que, d'après la succession des distances interréticulaires, les composés n'appartiennent pas à un système de symétrie élevée.

d) Oxydes UO_3 et U_3O_8 (Tableau 5)

Le trioxyde que nous avons préparé est amorphe, quelles que soient les conditions d'obtention.

Tableau 5

U_3O_8 ($\text{U} \%$ exp. = 84 dÅ)	$\text{U} \%$ calc. = 84,8 I	Fiche A.S.T.M.	
		dÅ	I
4,08	50	5,87	10
		4,15	100
		3,43	100
3,35	80	3,36	50
		2,64	90
2,61	80	2,61	40
2,05	20	2,07	40
1,94	20	1,99	20
		1,95	40
1,75	100	1,80	20
		1,77	60

Les résultats relatifs à U_3O_8 sont portés dans le tableau 5, ainsi que ceux de la fiche A.S.T.M. correspondante (12): notre diagramme étant composé de raies larges on peut admettre que certaines raies très rapprochées n'ont pas été séparées. Dans ces conditions, les résultats coïncident de façon correcte.

III - CONCLUSION

Pour $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$; UO_3 et U_3O_8 les résultats de l'analyse chimique, et ceux de l'analyse radiocristallographique, après comparaison avec les données de la bibliographie, nous ont permis une identification certaine de ces composés.

Pour $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, H_2O et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ l'impossibilité de se référer à la bibliographie nous conduit à un examen critique des résultats.

Dans le cas de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, H_2O l'analyse chimique montre qu'en faisant varier les conditions de préparation les compositions des produits obtenus encadrent très bien la composition théorique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, H_2O . La formule brute attribuée au composé s'avère donc exacte. L'étude aux rayons X conduit à un diagramme caractéristique, et permet ainsi d'exclure l'hypothèse de l'existence d'un mélange $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Il reste à préciser les conditions de formation et de stabilité de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, H_2O (chapitre II-B) et à s'assurer qu'il s'agit bien d'un nitrate monohydraté, et non pas d'un hydroxynitrate : pour cela nous ferons appel aux techniques d'absorption infra-rouge (chapitre III) et de résonance magnétique nucléaire (chapitre IV).

Dans le cas de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, un examen approfondi des résultats de l'analyse chimique révèle que ce composé peut, dans certaines conditions (vitesse de décomposition élevée, pression faible), subir un commencement de dénitrification. Mais si la décomposition est menée lentement, sous une pression de vapeur d'eau supérieure à 1 mm Hg, la composition du produit obtenu coïncide, à la précision des dosages près, avec la composition stoechiométrique. Dans tous les cas le diagramme de rayons X est

reproductible. Mais ceci ne saurait nous surprendre : d'une part cette technique ne permet généralement pas de déceler des traces d'impuretés, d'autre part, les produits secondaires de dénitrification sont susceptibles d'être amorphes ; ce serait le cas si on envisageait la présence de l'oxyde UO_3 , ou bien d'un hydroxynitrate du type $\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{OH}$ (15).

Dans la suite, nous n'avons considéré que des échantillons dont la composition correspondait exactement à $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

B/ CONDITIONS D'EXISTENCE ET DE STABILITE DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$

Les résultats précédents permettent de considérer comme défini le composé $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ isolé, il nous a toutefois paru nécessaire d'apporter des précisions sur ces conditions de formation et de stabilité, étant donné qu'il n'avait été jusqu'ici obtenu que par de Forcrand en 1913 (16). Nous avons confirmé par une méthode classique qu'il s'agit bien d'un intermédiaire de la décomposition de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$, nous avons testé sa stabilité thermique et étudié d'autres voies d'obtention.

I - MISE EN EVIDENCE PAR THERMOGRAVIMETRIE

La méthode de décomposition thermique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ qui nous a permis de mettre en évidence $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ étant originale, il nous a semblé souhaitable de confirmer ce résultat en utilisant une méthode classique : la thermogravimétrie (17). Rappelons que cette dernière avait déjà été appliquée à $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ sans conduire à la mise en évidence de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ (cf. chapitre I, paragraphe I).

La décomposition de l'hexahydrate, effectuée à la thermobalance Ugine-Eyraud, avec une vitesse de chauffe de 40° par heure, sous 10^{-3} mm Hg, conduit au thermogramme 1. La courbe présente trois paliers de perte de poids, qui correspondent à la formation de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ et UO_3 . en accord avec les résultats de Dawson et coll. (18).

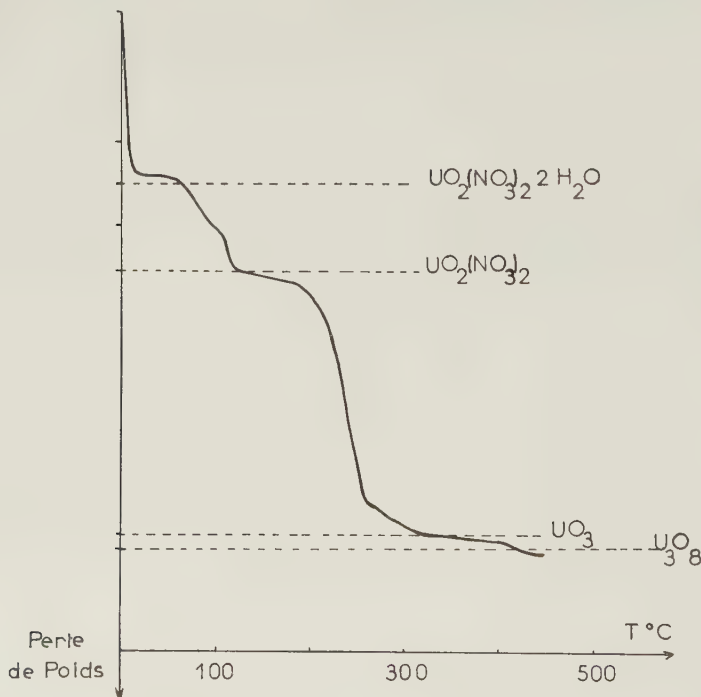


Figure 1 - Thermogramme de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$
 Vitesse de chauffe : $40^\circ/\text{heure}$
 Pression : 10^{-3} mm Hg

L'étude du début de la décomposition (intervalle de température entre 25 et 100°C) a été reprise sous différentes pressions, en utilisant une microbalance Sartorius. Cette fois la variation de température est réalisée à raison de 10° par 24 heures, cet intervalle de température étant réduit à 5° dans les régions accidentées du thermogramme. Les courbes correspondant aux pressions 5.10^{-7} , 5.10^{-2} et 1mm Hg sont rassemblées sur la figure 2. L'évolution observée est nette. Sous la pression minimale de 5.10^{-7} la courbe est monotone ; pour la pression intermédiaire de 5.10^{-2} , on relève la présence de deux paliers, correspondant à la formation du dihydrate $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ et du nitrate anhydre $UO_2(NO_3)_2$ et d'un point d'inflexion correspondant à $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$; pour une pression de 1 mm Hg, le point d'inflexion intermédiaire se transforme en véritable palier.

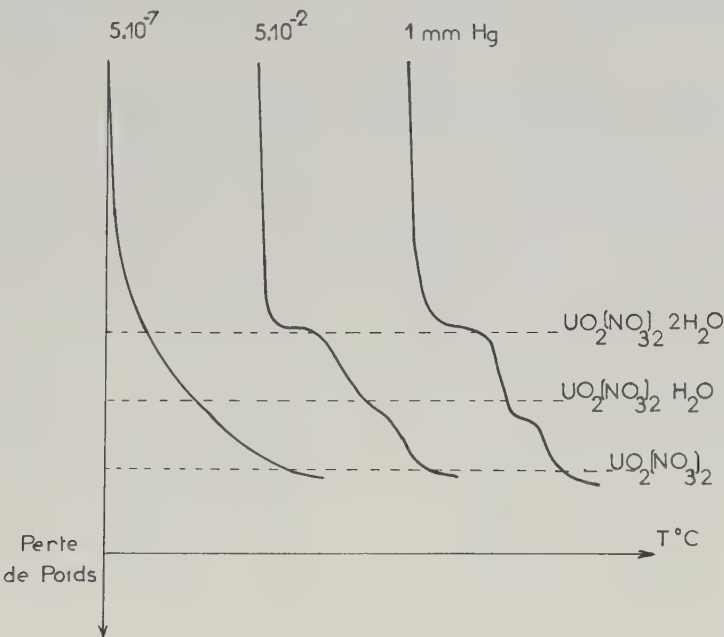


Figure 2 - Thermogrammes de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sous différentes pressions
Vitesse de chauffe : 10°/jour.

Cette série d'expériences vient donc confirmer les résultats que nous avons obtenus précédemment, en opérant à pression et vitesse de décomposition constantes (cf. chapitre I). Elle permet de confirmer la formation de $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ lors de la décomposition du nitrate d'uranyle hexahydraté et souligne la nécessité d'une tension de vapeur convenable pour que cette formation soit effective.

II - STABILITE THERMIQUE

Pour tester la stabilité de $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$, nous avons réalisé une série de traitements thermiques prolongés de ce composé, dans un tube, scellé après que l'on y ait établi des conditions de température et de pression déterminées. Ces expériences ont toutes été effectuées sur des échantillons de $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ préalablement préparés sous une pression de vapeur d'eau de 5 mm Hg et à une température de 135°C. Les résultats sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6

Traitement			Modification observée	Teneur en U produit final $U \%_{théor.} = 57,7$
P_{H_2O} (mm Hg)	T (°C)	t (jours)		
5	135	3	néant	57,6
5	145	3	N_2O_4	58,2
0,1	135	6	N_2O_4	58,0

On constate qu'un traitement prolongé dans des conditions de température et de pression identiques aux conditions de formation n'entraîne aucune altération du produit. Mais il apparaît qu'une réaction secondaire de dénitrification peut se produire dans des conditions assez voisines ; toutefois si l'on tient compte de la durée des expériences (dix à vingt fois supérieure à celle de la réaction de formation) et de la faible variation de la teneur en uranium des échantillons à l'issue de ces traitements, cette réaction paraît cinétiquement défavorisée. Remarquons qu'une pression de vapeur d'eau inférieure à celle de formation favorise la réaction de dénitrification.

L'examen aux rayons X des échantillons après traitement thermique révèle que la structure du monohydrate se maintient en l'absence de dénitrification. Dans le cas contraire on observe une modification du diagramme Debye-Scherrer, probablement due aux produits de dénitrification (Tableau 7).

Tableau 7

Produit initial		Produit après traitement	
dÅ	I	dÅ	I
6,54	50	6,50	40
6,21	80		
5,57	50	5,62	20
		5,48	20
5,10	100	5,27	80
		5,03	40
4,87	90	4,87	90
4,69	5	4,61	5
4,18	50	4,17	20
3,97	20	3,93	80
3,75	50	3,85	50
		3,70	20
3,47	20	3,48	50
3,32	20	3,38	50
3,09	50	3,09	50
2,96	5		
2,91	5	2,90	40

III - AUTRES METHODES D'OBTENTION

Nous avons envisagé d'autres possibilités d'accès au nitrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$.

Les nitrates anhydre et dihydraté, en quantité équimoléculaire, sont maintenus dans un tube, scellé après que l'on y ait établi des conditions de température et de pression analogues à celles de formation de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$. Après un temps suffisamment long (90 heures par exemple à 135 °C, sous une pression de 5 mm Hg), l'échantillon est constitué essentiellement par $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$, ainsi que le révèle l'examen aux rayons X.

Enfin, nous avons réalisé la réhydratation du nitrate anhydre à 135°C sous une pression de vapeur d'eau de 5 mm Hg. Au bout de 24 heures on constate la formation d'une quantité importante de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$.

La possibilité d'obtenir le nitrate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ aussi bien par déshydratation de l'hydrate supérieur que par réhydratation du nitrate anhydre constitue un critère important de la stabilité thermodynamique de ce composé.

IV - CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus permet de considérer $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ comme un composé défini et stable dont la formation nécessite une tension convenable de vapeur d'eau. Son domaine d'existence en température est limité par la réaction de déshydratation conduisant au nitrate anhydre, et par une réaction de dénitrification beaucoup plus lente.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B.R. GRUNDY et A.N. HAMER - J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 23, 148.
- (2) R. KIESELBACH - Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 1944, 16, 764.
- (3) B. CLAUDEL - Thèse Lyon 1962.
- (4) J. MITCHELL et D.N. SMITH - Aquametry Interscience Pub. New York, 1948.
- (5) J.C. TAYLOR et M.H. MUELLER - Acta Cryst., 1965, 19, 536, et références citées.
D. HALL, A.D. RAE et T.N. NATERS - Acta Cryst. 1965, 19, 389.
- (6) V.M. VDOVENKO, E.V. STROGANOV et A.P. SOKOLOV - Radiokhym., 1963, 5, 97.
- (7) V.M. VDOVENKO, E.V. STROGANOV, A.P. SOKOLOV et G. LUNGU - Radiokhym., 1962, 4, 59.
- (8) W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst., 1948, 1, 265.
- (9) F. GRONVOLD et HARALDSEN - Nature, 1948, 162, 69.
- (10) Fiche A.S.T.M. n° 1-0176.
- (11) Armour Research Foundation Anal. Chem., 1949, 1151.
- (12) Fiche A.S.T.M. n° 2-0276.
- (13) A.J. KING, R. PFEIFFER et W. ZEEK - U.S. Atomic Energy Comm., NYO 6313 (1957).
- (14) J.R. BRIDGE, C.W. MELTON, C.M. SCHWARTZ et D.A. VAUGHAN - U.S. Atomic Energy Comm. BMI 1110 (1956).
- (15) R.S. ONDREJCIN et T.P. GARRETT - J. Phys. Chem., 1961, 65, 470.
- (16) M. de FORCRAND - C.R. 1913, 156, 1044.
- (17) Ouvrage de C. DUVAL - Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier 1963.
- (18) J.K. DAWSON, E. WAIT, K. ALCOCK et D.R. CHILTON - J. Chem. Soc., 1956, 3531.

CHAPITRE III

MODES DE LIAISON DES GROUPEMENTS NO_3 ET H_2O AU SEIN DES COMPOSÉS INTERMÉDIAIRES : ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

I - INTRODUCTION

L'étude par spectrographie infra-rouge de la série de composés intermédiaires isolés doit nous permettre de suivre l'évolution des liaisons des groupements NO_3 et H_2O au sein de ces composés.

Rappelons brièvement les principaux modes de liaison, à l'état solide du groupe nitrate et de la molécule d'eau :

Les groupes NO_3 sont susceptibles d'exister sous deux formes :

- ionique : ion nitrate NO_3^- , lié par des forces électrostatiques à des cations :
- covalente : groupement nitrato NO_3 , dans lequel un, deux, ou trois atomes d'oxygène sont coordonnés à un atome métallique.

Les molécules H_2O peuvent participer à des liaisons :

- de type hydrogène, de force variable, avec des atomes électronégatifs.
- de coordination, établie entre l'atome d'oxygène et un atome métallique : complexes "aquo".

A côté des molécules H_2O ainsi liées, peuvent exister des groupes hydroxyles OH , liés par coordination avec des atomes métalliques : complexes "hydroxo".

L'interprétation des spectres de vibration est grandement facilitée par l'étude comparative de composés contenant des isotopes différents d'un même élément. Pour l'étude des nitrates, on peut envisager l'échange $^{14}\text{N} \longrightarrow ^{15}\text{N}$, pour celle de l'eau l'échange $^1\text{H} \longrightarrow ^2\text{H}$. Toutefois, du fait de la très grande différence de masse entre l'hydrogène et le deutérium et de la simplicité des vibrations de la molécule d'eau, l'effet isotopique est beaucoup plus important et plus facile à interpréter dans le deuxième cas ; la réalisation pratique de l'échange étant également plus aisée, nous nous sommes limités à la préparation des homologues deutériés.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

II-1 - Enregistrement des spectres

Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 600 cm^{-1} sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 421 à réseaux, entre 600 et 380 cm^{-1} sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 21 à prisme de KBr. Les produits sont utilisés sous forme de poudre finement broyée et dispersée dans la vaseline ou le fluorolube. Tous les produits sont manipulés en atmosphère sèche, à l'exception de l'hexahydrate qui est manipulé à l'atmosphère ambiante. Les pastilles utilisées sont en CaF_2 ou en KRS-5, selon la région du spectre considérée, ces substances ne présentant pas d'interaction avec les groupements nitrate.

La précision sur la détermination de la position des maxima des bandes d'absorption dépend beaucoup du profil de celles-ci : elle varie de 1 cm^{-1} , pour les raies les plus fines, à 5 cm^{-1} pour les raies larges, comme celles situées dans la région 3400-3200 cm^{-1} .

II-2 - Préparation des composés deutériés.

Les composés deutériés ont été obtenus de la même manière que les composés hydratés, à partir du deutérate $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, résultant lui-même de la réhydratation de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, en présence

de vapeur d'eau lourde. Ils ont été caractérisés par leurs teneurs en uranium, comparées dans le tableau 1, à celles des composés légers.

Tableau 1

Composé	Hydrate U % exp.	Deutérate U % exp.	U % calc.
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	47,1	46,8	47,4
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	52,9	52,8	53,3
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	54,7	54,9	55,3
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	57,8	58,2	57,7
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	60,5	61,3	60,4
UO_3	82,5		83,2
U_3O_8	84		84,8

III - ETUDE DES HYDRATES A 6, 3, 2 H_2O .

III-1 - Bibliographie

B.M. Gatehouse et A.E. Comyns (1) ont donné les premiers, une attribution complète des bandes de vibration des trois hydrates $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Ils ont proposé une structure ionique pour l'hexahydrate, une structure à caractère covalent pour les hydrates inférieurs en mettant en évidence la présence de groupes nitrate bidentés. Ultérieurement, J.C. Allpress et A.N. Hambly (2) ont signalé l'existence de ces groupes nitrate bidentés également dans le cas de l'hexahydrate. Récemment, J.R. Ferraro et A. Walker (3) ont publié une étude comparative de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, et confirmé la présence de groupe nitrates bidentés dans les deux hydrates, cependant ils observent un très grand nombre de bandes pour une même vibration fondamentale et ne justifient pas cette multiplicité.

Nous avons repris l'étude de la série des trois hydrates (4), en nous attachant plus particulièrement aux vibrations des molécules d'eau, qui n'ont été étudiées que dans le cas de l'hexahydrate par V.M. Vdovenko et coll. (5). L'étude comparée des deux séries d'hydrates légers et lourds nous a permis de compléter les résultats antérieurs par l'identification, sans ambiguïté, des vibrations des molécules d'eau, en particulier dans les régions du spectre où elles voisinent avec celles des groupes nitrate.

III-2 - Résultats et discussion

Les fréquences des bandes d'absorption présentées par les deux séries d'hydrates légers et lourds (ces derniers correspondant à une deutération partielle de l'ordre de 75 %) ainsi que les attributions que nous proposons sont rassemblées dans le tableau 2.

Les spectres se composent essentiellement de bandes dues aux vibrations des groupes uranyle et nitrate et à celles des molécules d'eau.

a) Bandes dues aux groupes uranyle et nitrate

En ce qui concerne ces bandes d'absorption, pour l'ensemble des trois hydrates, nos résultats expérimentaux sont proches de ceux obtenus par J.G. Allpress et A.N. Hambly (2). Pour l'hexahydrate, ils sont également en accord avec ceux de V.M. Vdovenko et coll. (5), mais diffèrent assez sensiblement de ceux de J.R. Ferraro et A. Walker (3), toutefois il est probable que le spectre publié par ces derniers auteurs corresponde à un mélange d'hexahydrate et de trihydrate, car l'hexahydrate commence à se déshydrater dès qu'il est manipulé en atmosphère sèche.

Le groupe uranyle UO_2^{2+} de symétrie $D_{\infty h}$ présente trois vibrations fondamentales : une vibration de valence antisymétrique ν_3 située dans la région $900-980 \text{ cm}^{-1}$, une vibration de valence symétrique

Tableau II

Fréquences d'absorption infrarouge de $\text{UO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $3\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{H}_2\text{O}$ et de leurs homologues deutériés.

Attribution	Hexahydrate	Hexahydrate deutérié	Trihydrate	Trihydrate deutérié	Dihydrate	Dihydrate deutérié
H_2O libre	3 595 TF	3 588 m	3 567 TF	3 570 epf 3 540 m		
νOH	3 530 TF	3 520 F	3 498 TF	3 500 m		
H_2O liée	3 340	3 280	3 295 m	3 290 f	3 438 TF	3 440 m
$2\nu_2\text{H}_2\text{O}$	2 950 TF large	3 180	3 092 F	3 170 m	3 395 TF	3 395 epm
$2\nu_2\text{HDO}$					3 240 m	
D_2O libre		2 660 epm 2 640 F 2 608 TF		2 660 TF 2 605 TF 2 570 TF		2 847 tf
νOD						2 574 epF
D_2O liée						2 548 F 2 495 TF
$2\nu_2\text{D}_2\text{O}$		2 425 epm 2 340 TF		2 410 ep 2 330 TF		
Combinaisons et harmoniques			2 550 tf 2 525 tf 2 350 f 2 325 m 2 290 m 2 080 tf 2 050 tf 1 965 tf 1 905 tf		2 563 f 2 530 f 2 353 f	2 377 m
$\nu_1 + \nu_3\text{UO}_2^{2+}$	2 505 tf 2 375 tf 2 340 tf		1 810 tf	1 813 tf	1 812 tf	1 812 f
$\nu_2 + \nu_3\text{ONO}_2$		1 790 tf	1 783 tf	1 788 tf		
$\nu_2 + \nu_5\text{ONO}_2$	1 785 tf	1 760 tf 1 745 tf	1 765 tf	1 768 tf 1 759 tf	1 767 f	1 772 m
$\nu_2\text{H}_2\text{O}$	1 675 epm		1 728 tf	1 730 tf	1 727 f	1 728 m
	1 630 F large		1 643 F 1 615 m	1 642 tf	1 645 F 1 630 F	1 636 tf
$2\nu_6$		1 612 tf		1 607 tf	1 602 m	1 602 m
$\nu_1\text{ONO}_2$	1 530 epf		1 535 TF 1 501 TF	1 538 TF 1 502 TF	1 536 TF 1 505 epm	1 540 TF 1 503 f
	1 480 epm 1 452 F	1 485 epm 1 455 F				
$\nu_2\text{HDO}$				1 412 m		1 429 m
$\nu_4\text{ONO}_2$	1 337 F 1 303 F	1 335 F 1 302 F	1 303 TF 1 277 TF	1 304 TF 1 278 TF	1 263 TF	1 264 TF
$\nu_2\text{D}_2\text{O}$		1 223 m 1 185 m		1 200 F 1 185 epF		1 195 F
$\nu_2\text{ONO}_2$	1 050 m 1 038 m	1 050 m 1 041 m	1 041 F 1 028 F	1 042 F 1 028 F	1 023 F	1 024 F
$\nu_3\text{UO}_2^{2+}$	959 F 937 F	960 TF 935 TF	952 TF	950 TF	949 TF	947 TF
$\nu_1\text{UO}_2^{2+}$	867 tf	866 tf				
$\nu_6\text{ONO}_2$	806 m	806 m	800 F	800 F	801 F	802 F
$\nu_3\text{ONO}_2$	748 m	748 m	743 F	742 F	751 F	750 F
$\nu_5\text{ONO}_2$					708 f	708 f
$\nu_R\text{H}_2\text{O}$ liée	640 f 560 f		657 m 565 m		632 f 535 m	
$\nu_R\text{HDO}$		580 m		540 m		468 m
$\nu_R\text{D}_2\text{O}$ liée		470 m		490 m 430 epm		390 m
$\nu_R\text{H}_2\text{O}$ libre	440 tf		420 tf			

Abréviations : ep : épaulement, TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, tf : très faible.

ν_1 , située vers 850 cm^{-1} , en principe inactive en infra-rouge, une vibration de déformation ν_2 , située en dehors du domaine de longueur d'onde étudié. On observe effectivement une bande située dans le domaine $900\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ pour chacun des hydrates ; l'existence dans le cas de l'hexahydrate d'un doublet à $959\text{--}937\text{ cm}^{-1}$ et d'une faible bande à 867 cm^{-1} (attribuée à ν_1) indique que l'environnement du groupe uranyle possède une symétrie inférieure à celle de ce dernier.

Les bandes à 1810 et 1812 cm^{-1} dans les trihydrate et dihydrate sont attribuées à la combinaison $\nu_1 + \nu_3$ (6).

Les groupements nitrate possèdent quatre ou six vibrations fondamentales selon qu'ils ont un caractère ionique : ion NO_3^- de symétrie ternaire D_{3h} , ou covalent : groupe ONO_2 mono ou bicoordonné de symétrie binaire C_{2v} . Dans le cas du trihydrate et du dihydrate l'étude des spectres d'absorption infra-rouge (1,2,3), comme l'étude des spectres de diffraction des rayons X (7,8) ont montré l'existence de groupes nitrate bidentés. Dans le cas de l'hexahydrate des études récentes par diffraction des rayons X (9) et par diffraction des neutrons (10) ont démontré l'existence de ces mêmes groupes nitrate bidentés. G. Topping (11) puis Hester et Grossman (12) ont établi que les six vibrations fondamentales des nitrates bidentés dérivant des quatre vibrations fondamentales des nitrates ioniques, par passage de la symétrie D_{3h} à la symétrie C_{2v} se répartissent en trois vibrations de valence ν_2 (vers 1050 cm^{-1}) ν_1 et ν_4 (dans la région 1400 cm^{-1}), deux vibrations de déformation plane ν_3 et ν_5 (dans la région 700 cm^{-1}) et une vibration de déformation hors du plan ν_6 (vers 800 cm^{-1}).

On doit donc s'attendre à trouver six bandes caractéristiques des groupes NO_3 dans chacun des spectres. En fait, on en observe davantage que ne laisse prévoir la théorie, en particulier toutes les bandes de valence sont multiples, sauf pour le dihydrate. Des considérations sur la symétrie de site des groupements NO_3 devraient permettre de justifier la multiplicité de ces bandes, d'autant plus aisément que les vibrations de valence sont plus sensibles à la symétrie de l'environnement que les vibrations de déformation. Par ailleurs, il semble logique que les vibrations du groupe NO_3 dans le dihydrate soient les moins perturbées, puisque, d'après nos résultats du § III-2-b il n'existe pas dans ce composé de molécule d'eau en dehors de la sphère de coordination de l'uranium.

Signalons l'existence dans l'hexahydrate et le trihydrate deutériés de deux faibles bandes situées respectivement à 1612 et 1607 cm^{-1} , masquées par les bandes de déformation de l'eau dans les hydrates légers, qui sont à rapprocher de la bande à 1602 cm^{-1} dans le dihydrate. Cette dernière a été attribuée par B.M. Gatehouse et A.E. Comyns à $2\nu_6$, par J.R. Ferraro et A. Walker à ν_1 ; étant donnée la faible intensité de cette bande, l'attribution $2\nu_6$ nous semble préférable.

Pour les trois hydrates, les positions des bandes uranyle et nitrate ne sont pas sensibles à la deutération, ce qui semble indiquer une absence de couplage avec les vibrations des molécules d'eau.

b) Bandes dues aux molécules d'eau

Les molécules d'eau dans les sels hydratés cristallisés présentent trois principaux domaines d'absorption dus :

- aux vibrations de valence ν_1 et ν_3 dans la région $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$
- à la vibration de déformation ν_2 dans la région $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$
- aux vibrations de rotation gênée au-dessous de 900 cm^{-1} .

L'utilisation de composés deutériés présente plusieurs avantages pour l'étude de ces différents domaines. D'autre part, le déplacement important des bandes de vibration permet de reconnaître sans ambiguïté les bandes dues aux molécules d'eau. D'autre part, les bandes de valence OD sont situées dans une région du spectre où les phénomènes de diffusion dus aux particules solides sont beaucoup plus faibles que dans le domaine des bandes de valence OH. Enfin, lorsque le taux de deutération est suffisamment élevé, les espèces moléculaires en présence sont principalement D_2O et HDO , les vibrations des molécules H_2O en très faible quantité, ne peuvent donner lieu à des couplages, ce qui entraîne une simplification considérable du spectre dans les régions où elles absorbent.

Nous exposerons nos résultats en commençant par le composé le moins hydraté, cas le plus simple à étudier.

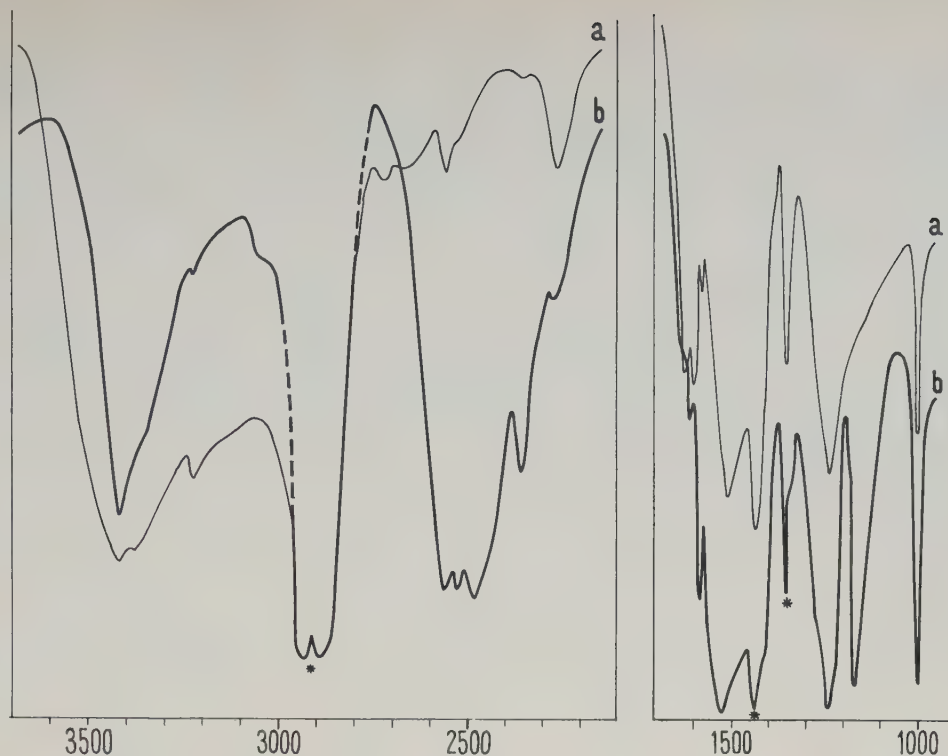


Figure 1 - Spectres de a : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$
(les bandes propres de la vaseline sont marquées d'un astérisque)

Dans la région 3000 cm^{-1} , le spectre présente trois bandes à 3438 , 3395 et 3240 cm^{-1} , nous attribuons les deux premières aux vibrations de valence ν_{OH} de la molécule d'eau, sans pouvoir préciser s'il s'agit des vibrations de deux molécules H_2O équivalentes (en ce cas ν_1 et ν_3) ou non. Dans le spectre du composé deutérié subsiste la bande à $3440 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$, la région des vibrations OD comportant trois bandes principales à 2754 , 2548 et 2495 cm^{-1} : il semble possible d'attribuer la bande 3440 cm^{-1} à ν_{OH} HDO, l'une des trois bandes OD étant ν_{OD} HDO et les deux autres ν_{OD} D_2O . La deutération a en outre pour effet de faire disparaître la bande à 3240 cm^{-1} et de faire apparaître deux bandes à $2847 \text{ cm}^{-1}(\text{tf})$ et $2377 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$. Compte tenu de l'analyse de la région 1600 cm^{-1} ci-après, nous proposons pour ces bandes les attributions respectives suivantes : $2 \nu_2 \text{H}_2\text{O}$, $2 \nu_2 \text{HDO}$ et $2 \nu_2 \text{D}_2\text{O}$, puisque l'on sait que la vibration $2 \nu_2$ peut être exaltée par résonance de Fermi.

Dans la région 1600 cm^{-1} , l'hydrate léger possède un doublet à $1645 (\text{F})$ - $1630 (\text{F}) \text{ cm}^{-1}$; après la deutération on observe trois bandes à $1636 (\text{tf})$, $1429 (\text{m})$ et $1195 (\text{F}) \text{ cm}^{-1}$. Nous pensons pouvoir attribuer le doublet à un couplage des vibrations $\nu_2 \text{H}_2\text{O}$ car lorsqu'il ne reste que très peu de molécules H_2O , seule subsiste la bande à 1636 cm^{-1} . On remarque que la bande à 1602 cm^{-1} reste inchangée ; son attribution au groupement NO_3 est donc confirmée.

Dans la région située au-dessous de 900 cm^{-1} , on observe deux bandes à 632 et 535 cm^{-1} dans le dihydrate léger qui sont déplacées à 468 et 390 cm^{-1} lors de la deutération. Nous les attribuons respectivement aux modes de rotation gênée autour des axes C et A de la molécule H_2O ("rocking" et "wagging").

L'ensemble de bandes d'absorption que nous avons observées illustre bien les considérations théoriques de G. Sartori et C. Furlani (13) sur la molécule d'eau coordonnée dans les complexes. Ces auteurs ont en effet prévu six vibrations fondamentales, actives en infra-rouge et Raman : deux vibrations d'extension O-H (ν_1 et ν_4), une vibration de déformation H-O-H (ν_2) et une vibration de rotation gênée (ν_5), une vibration de déformation hors du plan (ν_6) et une vibration d'extension Métal-Oxygène (ν_3). Nous observons les cinq premières vibrations à 3440 , 3395 , 1636 , 632 et 535 cm^{-1} ; seule manque la vibration d'extension Métal-Oxygène située sans doute en dehors du domaine de fréquence étudié.

Nous pouvons donc conclure, d'après le spectre, que les molécules d'eau dans le déhydrate sont coordonnées à l'atome d'uranium, retrouvant ainsi les résultats obtenus par diffraction des rayons X (8).

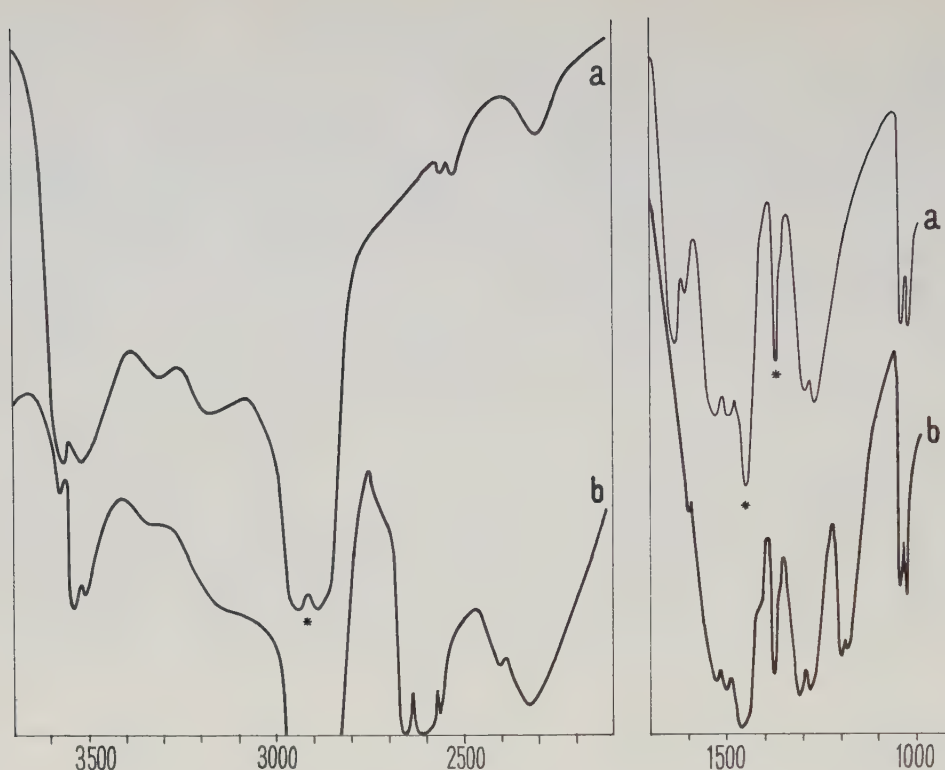


Figure 2 - Spectres de a : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ b : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$

Dans la région 3000 cm^{-1} , le spectre de l'hydrate léger présente quatre bandes principales : un doublet bien défini à $3568\text{--}3498\text{ cm}^{-1}$ et deux larges bandes à 3295 et 3092 cm^{-1} . Pour le doublet la deutération fait apparaître entre ses deux composantes, aussi bien pour les bandes OH fortement affaiblies que pour les bandes OD très intenses, une troisième bande vraisemblablement due à $\nu_{\text{OH}} \text{HDO}$ et à $\nu_{\text{OD}} \text{HDO}$; dans la région $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ cette troisième bande n'apparaît pas distinctement mais on observe, dans le domaine OH, un déplacement vers les hautes fréquences du maximum de la bande de basse fréquence (3170 cm^{-1} au lieu de 3092 cm^{-1} dans le composé léger).

Dans la région 1600 cm^{-1} , le spectre du trihydrate léger présente un doublet à $1643\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_2 \text{H}_2\text{O}$) ; après la deutération l'intensité de ces deux bandes est très affaiblie et on observe une bande à 1412 cm^{-1} ($\nu_2 \text{HDO}$) et deux bandes à 1200 et 1185 cm^{-1} ($\nu_2 \text{D}_2\text{O}$).

Au-dessous de 900 cm^{-1} , le trihydrate léger possède deux bandes à 657 et 565 cm^{-1} ($\nu_{\text{R}} \text{H}_2\text{O}$), qui se déplacent à 490 et 430 cm^{-1} ($\nu_{\text{R}} \text{D}_2\text{O}$) dans l'homologue deutérié, et une troisième à 420 cm^{-1} ; Pour l'attribution de cette dernière, on peut envisager deux possibilités : soit une vibration $\text{U}\dots\text{O}$ entre l'uranium et l'oxygène d'un coordinat (H_2O par exemple) (14), soit une vibration de rotation gênée d'une molécule d'eau relativement libre. Notre domaine d'étude ne s'étendant pas au-dessous de 360 cm^{-1} , la deutération ne permet pas de trancher entre ces deux hypothèses, d'autant qu'elle entraîne l'apparition d'une nouvelle bande large à 430 cm^{-1} . Cependant la dihydrate léger ne possédant pas de bande vers 400 cm^{-1} , la seconde hypothèse paraît la plus vraisemblable.

Dans les différents domaines de vibration de l'eau, on met ainsi en évidence deux types de molécules d'eau : l'un correspondant à de l'eau relativement libre, responsable des absorptions à 3568 , 3498 , 1615 et 420 cm^{-1} , l'autre correspondant à de l'eau beaucoup plus fortement liée, responsable des absorptions à 3295 , 3092 , 1640 , 657 et 565 cm^{-1} ; les bandes des molécules d'eau liées sont à rapprocher de celles présentes dans le dihydrate, elles ont subi par rapport à celles-ci les changements que l'on doit attendre de l'établissement d'une liaison hydrogène supplémentaire, c'est-à-dire : déplacement des bandes de valence vers les basses fréquences, et des bandes de déformation vers les hautes fréquences.

L'analyse du spectre de vibration confirme dans son ensemble la structure établie par diffraction des rayons X (7). Elle permet de distinguer deux sortes de molécules d'eau : celles liées par coordination à l'atome d'uranium comme dans le dihydrate, et celle liée uniquement par liaison hydrogène. Pour Vdovenko et coll. (7) cette troisième molécule était liée à l'oxygène terminal de l'un des groupes nitrate, pour notre part, elle nous paraît plutôt liée aux molécules d'eau coordonnées, en raison de l'évolution de la position des bandes de l'eau coordonnée dans les di et tri-hydrates, et du fait déjà signalé au § III.2.a que les bandes nitrate sont insensibles à la deutération.

● $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (figure 3)

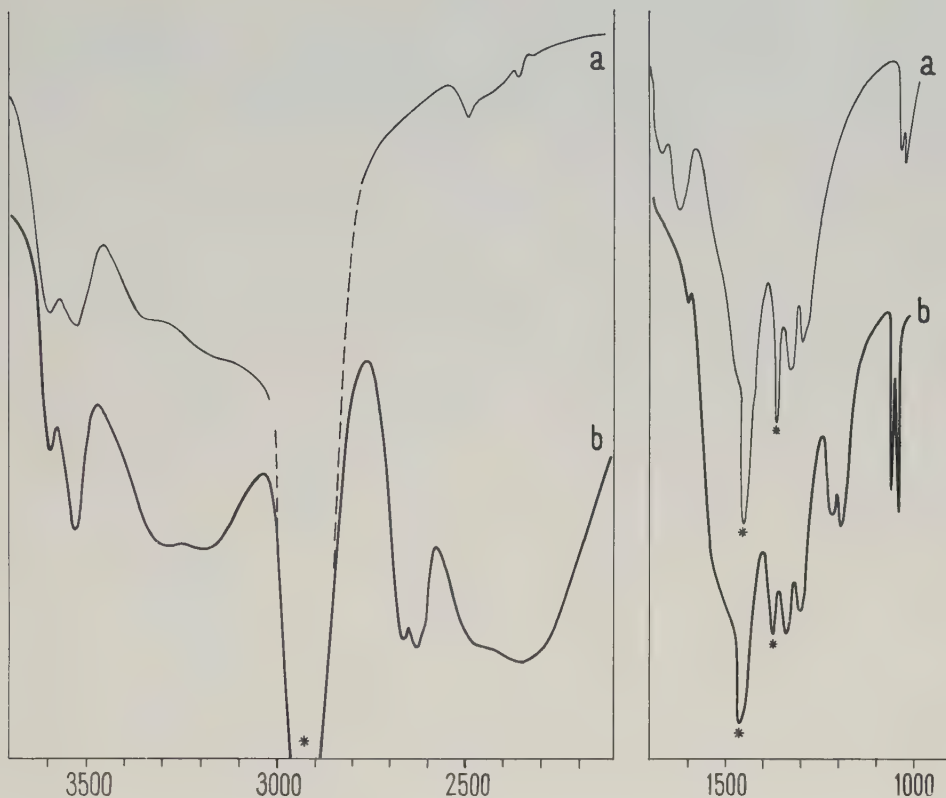


Figure 3 - Spectres de a : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ b : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$

En ce qui concerne les molécules d'eau, les spectres des hexahydrates léger et lourd sont semblables à ceux des trihydrates correspondants. Une analyse identique à celle que nous avons faite précédemment conduit à attribuer les bandes 3595 et 3530 cm^{-1} pour la région de valence, 1630 cm^{-1} pour la région de déformation, 440 cm^{-1} pour la région de rotation gênée, aux molécules d'eau liées uniquement par liaison hydrogène ; les bandes à 3340 , 2950 , 1675 , 640 et 560 cm^{-1} aux molécules participant à la fois à une liaison de coordination et à une liaison hydrogène.

En résumé, pour les trois hydrates considérés, nous avons précisé, en ce qui concerne les bandes dues aux groupements uranyle et nitrate, les résultats obtenus par J.C. Alpress et A.N. Hambly. En ce qui concerne les bandes dues aux molécules d'eau, l'étude comparative avec les composés deutériés nous a permis d'attribuer les bandes de la région 1680 - 1610 cm^{-1} aux vibrations de déformation, rejetant ainsi sans ambiguïté l'existence de bandes fondamentales du groupe nitrate dans ce domaine. Nous avons pu attribuer également certaines bandes au-dessous de 800 cm^{-1} aux vibrations de rotation gênée des molécules d'eau. Enfin, nous avons distingué dans l'hexahydrate et le trihydrate deux sortes de molécules d'eau, l'une correspondant à des molécules coordonnées au groupe uranyle, l'autre à des molécules liées uniquement par liaison hydrogène ; le dihydrate ne présente que des molécules d'eau de la première sorte.

IV - ETUDE DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, ce composé n'a jamais été étudié, à notre connaissance, il n'existe par conséquent aucune donnée bibliographique relative à son spectre de vibration.

Notre premier soin a été de vérifier que les différents échantillons que nous avons préparés (teneur en uranium comprise entre 57,1 et 58,3 %, possédaient un même spectre de vibration, distinct de ceux de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, distinct également de celui du mélange de ces deux nitrates.

IV.1 - Résultats

L'existence d'un spectre caractéristique (fig. 4) ayant été établie, nous avons porté dans le tableau 3 les fréquences des principales bandes d'absorption de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{D}_2\text{O}$. Le mode de formation (cf. chap. I) et la formule brute (cf. chap. II), nous permettent d'envisager une interprétation du spectre basée sur l'existence de bandes caractéristiques des vibrations du groupe uranyle, des groupements nitrate et de la molécule d'eau ou de groupes hydroxyles.

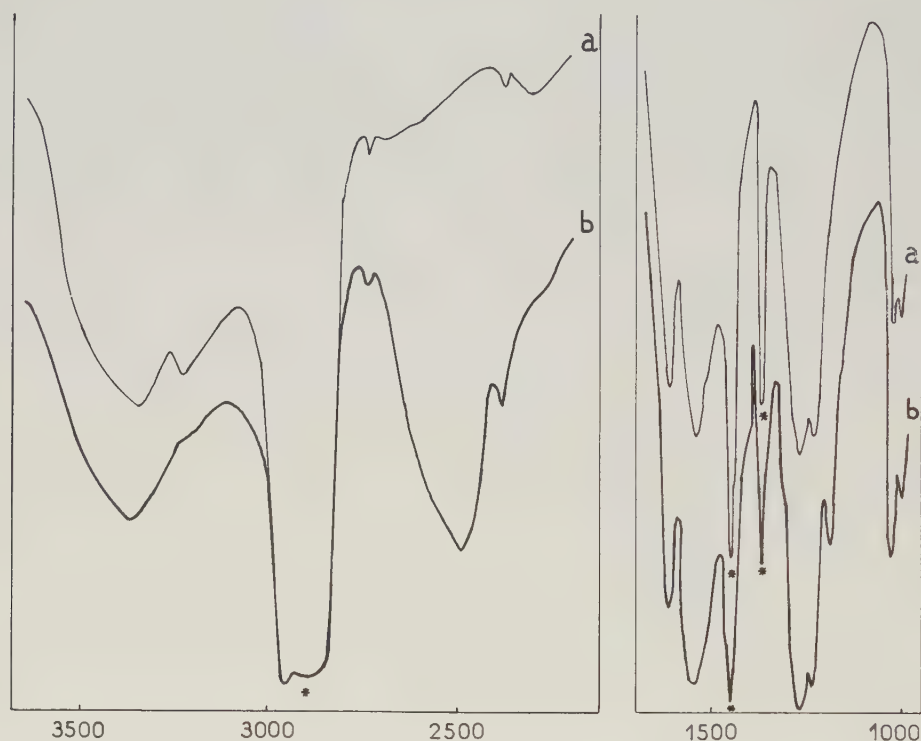


Figure 4 - Spectres de a : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ b : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{D}_2\text{O}$

a) Bandes dues aux groupes uranyle et nitrate

En ce qui concerne les vibrations du groupe uranyle, nous avons attribué, le doublet intense situé à $960\text{--}945\text{ cm}^{-1}$, à la vibration de valence antisymétrique $\nu_3 \text{UO}_2^{2+}$ et la faible bande à 889 cm^{-1} , en dépit de sa fréquence élevée à la vibration de valence symétrique $\nu_1 \text{UO}_2^{2+}$, en principe inactive.

Pour les groupes nitrate, le nombre élevé de bandes d'absorption et plus précisément, la présence d'un doublet dans la région $1050\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ et l'absence de bande vers $1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, permettent d'exclure l'existence de groupements NO_3 à caractère ionique.

Les groupes nitrate étant coordonnés, il reste à déterminer s'ils sont liés à l'uranium par un, deux ou trois atomes d'oxygène. Nous excluerons en premier lieu, l'hypothèse d'un nitrate terdenté.

Bien qu'il n'existe pas d'exemple connu de tricoordination d'un nitrate, on peut néanmoins supposer que cela conduirait à un rétablissement de la symétrie ternaire du groupement NO₃, c'est-à-dire à une diminution du nombre des bandes caractéristiques, ce que l'on n'observe pas.

Fréquences d'absorption de UO₂(NO₃)₂, H₂O et de UO₂(NO₃)₂, D₂O

Attribution	UO ₂ (NO ₃) ₂ , H ₂ O	UO ₂ (NO ₃) ₂ , D ₂ O
ν_{OH}	3360 F	3360 m
$2\nu_2H_2O$	3230 m	3235 tf
ν_{OD}		2485 F
$2\nu_2D_2O$		2380 f
harmoniques	2275 tf	
et	1842 tf	
combinaisons	1772 tf	
ν_1ONO_2	1618 F	1618 F
$2\nu_3ONO_2$		1602 f
ν_1ONO_2	1540 TF	1538 TF
ν_2HDO		1438 f
ν_4ONO_2	1270 TF	1270 TF
	1240 TF	1240 TF
ν_2D_2O		1195 m
ν_2ONO_2	1028 F	1030 F
	1008 m	1010 m
$\nu_3UO_2^{2+}$	960 TF	960 TF
	945 TF	946 TF
$\nu_1UO_2^{2+}$	889 tf	890 tf
ν_3ONO_2	802 F	802 F
	787 m	786 m
ν_6ONO_2	755 F	755 F
ν_5ONO_2	698 f	699 f
ν_RH_2O	480 m	

En ce qui concerne l'alternative mono, bidenté, le seul moyen de trancher est, d'après (11) et (12) l'examen des liaisons coordinat-atome métallique. Ces liaisons sont situées à très basse fréquence et nous n'avons pu les observer ; toutefois, même dans le cas contraire, il n'est pas certain que nous ayons pu conclure sans difficulté, en particulier si des couplages interviennent.

Nous supposons les nitrates bidentés, et proposons l'attribution suivante, basée sur les résultats de Topping (11) et Hester et coll. (12), déjà cités au § III.2.a (nous avons vu que ces auteurs répara-tissent les six vibrations des groupes ONO₂ en trois vibrations de valence ν_2 , vers 1050 cm⁻¹, ν_1 et ν_4 dans la région 1400 cm⁻¹, deux vibrations de déformation plane ν_3 et ν_5 dans la région 700 cm⁻¹ et une vibration de déformation hors du plan ν_6 vers 800 cm⁻¹) : 1618, 1540 cm⁻¹ ν_1ONO_2 (en tenant compte pour la bande 1618 cm⁻¹ des résultats du § IV.1.b) ; 1270, 1240 cm⁻¹ ν_4ONO_2 ; 1028, 1008 cm⁻¹ ν_2ONO_2 . Signalons que si les nitrates étaient monodentés il faudrait intervertir ν_1 et ν_4 .

Au-dessous de 1000 cm⁻¹, le spectre présente quatre bandes très rapprochées dont l'attribution est plus délicate. Parmi les différentes possibilités nous avons retenu les deux suivantes :

- 802, 787 cm⁻¹ ν_6ONO_2 ; 755 cm⁻¹ ν_3ONO_2 (ou ν_5) ; 698 cm⁻¹ ν_5ONO_2 (ou ν_3) ; l'existence d'un doublement de la vibration de déformation hors du plan ν_6 laisse supposer un arrangement des groupes nitrate dans le réseau très différent de celui des hydrates supérieurs.

- 802, 787 cm⁻¹ ν_3ONO_2 (ou ν_5) ; 755 cm⁻¹ ν_6ONO_2 ; 698 cm⁻¹ ν_2ONO_2 (ou ν_3), bien que d'après (11) et (12) la vibration ν_6 soit située à une fréquence plus élevée que ν_3 ou ν_5 .

La deuxième solution nous paraît la plus satisfaisante : on observe alors un doublement de toutes les vibrations planes du groupe nitrate (à l'exception de ν_5), seule la vibration de déformation hors du plan ν_6 à 755 cm⁻¹ est simple. Il convient de remarquer la séparation des deux bandes ν_1 , très impor-tante pour un couplage ; elle indique peut-être l'existence pour l'un des NO₃ d'une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène terminal et un hydroxyle.

b) Bandes dues aux groupes OH ou H₂O

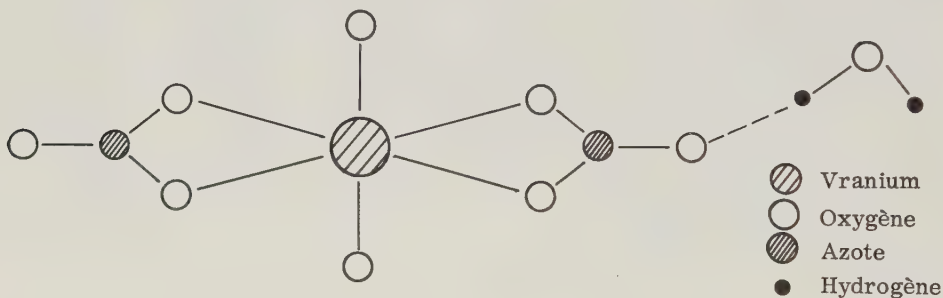
Au-dessus de 3000 cm⁻¹, le spectre de UO₂(NO₃)₂ · H₂O présente une bande intense à 3360 cm⁻¹ et une autre de moyenne intensité à 3230 cm⁻¹. L'homologue de la première dans le composé deutérié est située à 2485 cm⁻¹. La deutération entraîne parallèlement la disparition de la bande 3230 cm⁻¹ et l'apparition d'une nouvelle à 2380 cm⁻¹.

Dans la région 1600 cm⁻¹, UO₂(NO₃)₂ · H₂O possède une bande intense à 1618 cm⁻¹, qui ne paraît pas affectée par la deutération. Le composé deutérié outre cette bande, en possède deux nouvelles à 1438 et 1195 cm⁻¹. Au-dessous de 900 cm⁻¹, la bande située à 480 cm⁻¹ disparaît lors de la deutération.

Le comportement des différentes bandes vis-à-vis de la deutération permet de tirer les conditions suivantes :

- La bande à 1618 cm⁻¹ ne correspond pas à la vibration ν_2 H₂O, mais à ν_1 ONO₂.
- Bien que la bande de déformation ν_2 H₂O ne puisse être mise en évidence (du fait de la présence d'une bande nitrate à 1618 cm⁻¹), l'existence dans le composé deutérié de deux bandes à 1438 et 1195 cm⁻¹, situées respectivement dans les régions ν_2 HDO et ν_2 D₂O semble prouver la présence de molécules d'eau ;
- D'après la position de la bande de valence ν_{OH} , cette molécule d'eau est fortement liée au réseau ;

Au terme de cette étude, il semble possible de considérer UO₂(NO₃)₂ · H₂O comme un véritable hydrate, bien que nous n'ayons pu mettre en évidence de bande caractérisant la vibration de déformation de la molécule H₂O. L'ensemble du spectre nous permet de suggérer l'existence du sein du réseau d'un arrangement moléculaire dans lequel le groupe uranyle serait entouré dans son plan équatorial des deux groupes nitrate bicoordinés, la molécule H₂O étant liée à l'oxygène terminal de l'un des groupes nitrate.



D'autres schémas sont envisageables notamment en considérant des groupes nitrate pontés entre les atomes d'Uranium.

V - ETUDE DU NITRATE ANHYDRE UO₂(NO₃)₂.

V.1 - Bibliographie

Quelques travaux ont été consacrés à l'étude du spectre de vibration du nitrate d'uranyle anhydre, au terme desquels différentes structures ont été proposées pour ce composé. Ainsi Vdovenko et coll. (15) considèrent UO₂(NO₃)₂ comme un nitrate bidenté, tout à fait analogue à UO₂(NO₃)₂ · 2H₂O ; toutefois le grand nombre de raies observées les amène à attribuer certaines d'entre elles, de faible intensité, à une impureté, supposée être un hydrate inférieur inconnu. Jezowska-Trzebiatowska et Kedzia (19), de leur côté, obtiennent pour le même composé un spectre très différent qu'elles considèrent également comme étant analogue à ceux de nitrates d'uranyle hydratés, et par conséquent caractéristique d'un nitrate bidenté. D'après Addison et coll. (17), dont les résultats expérimentaux sont voisins de ceux de Vdovenko, le spectre du nitrate anhydre révèle la présence à la fois de groupes nitrate ioniques et bidentés. Enfin, pour Ferraro et Walker (3) le spectre de UO₂(NO₃)₂, très complexe, est caractéristique d'un nitrate bidenté, un grand nombre de raies étant attribuées à une même vibration.

L'examen de l'ensemble des articles consacrés au nitrate d'uranyle anhydre permet de mettre en évidence :

- une disparité dans les résultats expérimentaux quant au nombre, à la position et à l'intensité des raies observées ;

- une difficulté majeure dans l'interprétation des spectres, due à l'existence d'un grand nombre de raies, supérieur à celui qui correspond au groupe nitrate bidenté.

A la lumière de ces constatations, nous avons réexaminé le spectre de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

V.2 - Résultats et discussion

Étant données les divergences entre les résultats expérimentaux antérieurs, nous avons enregistré un grand nombre de spectres correspondant à des échantillons dont la teneur en uranium varie entre 59,6 et 61,2 % et qui présentent un même diagramme de diffraction des rayons X. Sur certains échantillons nous avons observé quelques bandes d'intensité variable, mais généralement faible, qui sont sans doute dues à des impuretés:elles se situent à 3420, 1300, 1260 et 1020 cm^{-1} .

Nous avons porté dans le tableau 4 les fréquences des bandes d'absorption caractéristiques de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Avant de procéder à l'attribution de ces bandes, nous avons essayé d'examiner le nitrate anhydre en solution, afin de simplifier éventuellement le spectre, par suppression des effets dus au champ cristallin. Nous avons effectué de nombreux essais dans le tétrachlorure de carbone, solvant qui ne perturbe par la sphère de coordination de l'uranium ; mais la faible solubilité de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ne nous a pas permis d'obtenir de résultats valables.

Tableau 4
Fréquences d'absorption de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Attribution	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
Combinaisons	2465 f
	2412 tf
	1920 tf
	1850 f
	1815 f
	1782 f
	1634 TF
$\nu_1 \text{ONO}_2 \left\{ \right.$	1617 TF
$2 \nu_3 \text{ONO}_2$	1545 m
$2 \nu_5 \text{ONO}_2 \left\{ \right.$	1451 F
$\nu_3 \text{NO}_3^- \left\{ \right.$	1441 TF
	1411 TF
	1381 TF
$\nu_4 \text{ONO}_2$	1352 TF
$\nu_2 \text{ONO}_2$	1220 TF
$\nu_3 \text{UO}_2^{2+} \left\{ \right.$	1062 f
	990 ep.
	970 TF
$\nu_1 \text{UO}_2^{2+}$	962 TF
$\nu_3 \text{ONO}_2 \left\{ \right.$	892 f
	799 F
$\nu_6 \text{ONO}_2$	782 F
$\nu_5 \text{ONO}_2 \left\{ \right.$	757 TF
	725 F
$\nu_4 \text{NO}_3^-$	720 F
	690

a) Bandes dues au groupe uranyle

Les bandes à 970 et 962 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de valence antisymétrique $\nu_3 \text{UO}_2^{2+}$. Nous proposons d'attribuer la faible bande à 892 cm^{-1} (malgré sa fréquence élevée) à $\nu_1 \text{UO}_2^{2+}$. Quant à l'épaule à 990 cm^{-1} il caractérise peut être la vibration ν_3 d'un groupe UO_2^{2+} différent du précédent.

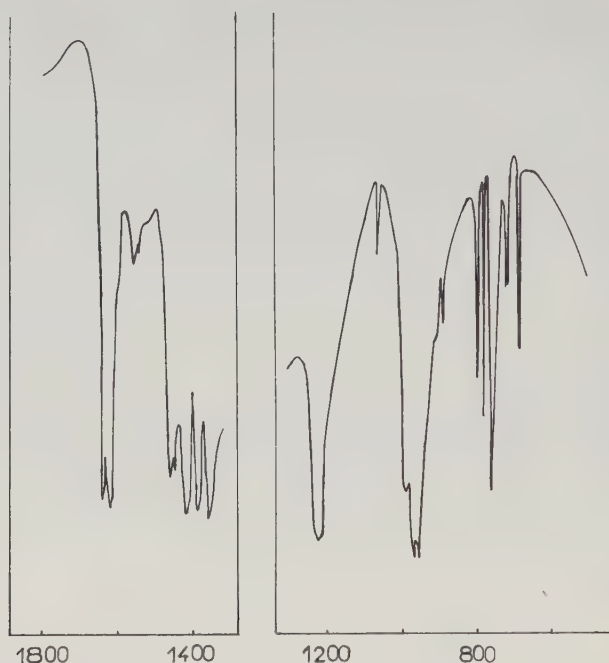


Figure 5 - Spectre de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

b) Bandes dues aux groupes nitrate

Il convient de souligner à nouveau le très grand nombre de bandes observées, principalement dans la région comprise entre 1650 et 1000 cm^{-1} . Ceci ne peut être à notre avis que la conséquence de l'existence de groupes nitrate de types différents. En particulier, les bandes situées entre 1400 et 1350 cm^{-1} semblent indiquer la présence d'ions NO_3^- . Nous proposons donc, comme Addison et coll., une attribution des différentes bandes basée sur l'existence de groupes nitrate ioniques et covalents. Nous pouvons remarquer, en outre, que dans la région 1600-1400 cm^{-1} se situent les premières harmoniques des vibrations de déformation des groupes nitrate. En principe, les bandes correspondantes sont peu intenses, mais lorsque leur fréquence est proche de celle d'une vibration fondamentale, leur intensité peut croître considérablement par un phénomène de résonance : nous ne pouvons donc présentement les négliger.

● Bandes dues à l'ion nitrate NO_3^-

Les bandes intenses situées à 1412, 1382 et 1352 cm^{-1} sont attribuées à $\nu_3 \text{NO}_3^-$, sans que nous puissions justifier la multiplicité de ces bandes. La bande à 892 cm^{-1} , que nous avons déjà attribuée à $\nu_1 \text{UO}_2^{2+}$, pourrait également correspondre à $\nu_2 \text{NO}_3^-$; enfin, la bande à 690 cm^{-1} est attribuée à $\nu_4 \text{NO}_3^-$.

● Bandes dues aux groupes nitrate bidenté ONO_2

Les bandes à 1633 et 1615 cm^{-1} sont attribuées à $\nu_1 \text{ONO}_2$, 1220 cm^{-1} à $\nu_4 \text{ONO}_2$, 1062 cm^{-1} à $\nu_2 \text{ONO}_2$, 799 et 782 cm^{-1} à $\nu_3 \text{ONO}_2$, 757 cm^{-1} à $\nu_6 \text{ONO}_2$, 725 et 720 cm^{-1} à $\nu_5 \text{ONO}_2$.

Il nous a paru possible d'attribuer la bande d'intensité moyenne à 1545 cm^{-1} à $2\nu_3 \text{ONO}_2$ et le doublet à 1450 et 1440 cm^{-1} aux deux vibrations $2\nu_5$. Les groupes nitrate bicoordinés sont comparables à ceux présents dans le monohydrate. Dans ce dernier cas les harmoniques $2\nu_3$ et $2\nu_5$ ne sont pas observées, par suite de la présence d'une intense bande $\nu_1 \text{ONO}_2$ vers 1540 cm^{-1} .

Nous sommes en mesure d'attribuer au nitrate d'uranyle anhydre un spectre de vibration caractéristique. Nos résultats expérimentaux sont très proches de ceux de Vdovenko et coll. (15) et de Addison et coll. (17) : les principales différences sont localisées dans la région 1550-1350 cm^{-1} , où nous observons six bandes alors que les auteurs cités n'en observent que deux. Nous attribuons ces bandes supplémentaires aux harmoniques $2\nu_3\text{ONO}_2$ et $2\nu_5\text{ONO}_2$. Comme Addison, nous avons pu caractériser des ions nitrate, à côté de groupes nitrate covalents. Cependant, au terme de notre étude, il paraît difficile d'apporter davantage de précisions sur la structure de ce composé, en particulier sur les arrangements des groupes $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, UO_2^{2+} et NO_3^- dans le réseau ; seule une étude par diffraction des rayons X paraît pouvoir résoudre ce problème.

VI - ETUDE DES OXYDES

Les spectres de vibration du trioxyde UO_3 , sous ses formes amorphe et cristallisées, et de l'oxyde U_3O_8 ont été enregistrés par Hoekstra et Siegel (18). Par ailleurs, Tsuboi et coll. (19) ont proposé une interprétation du spectre de $\text{UO}_3\alpha$, à partir de sa structure cristalline.

VI.1 - Résultats (figure 6)

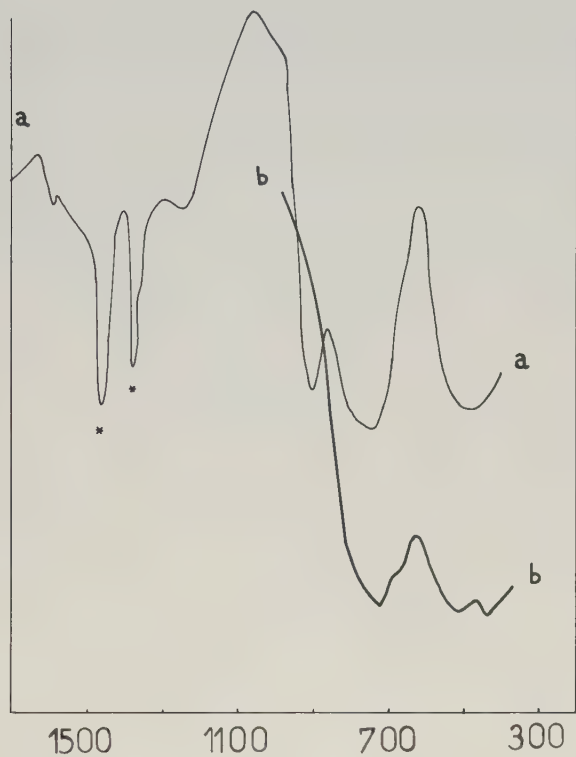


Figure 6 - Spectres de a : UO_3 b : U_3O_8

Nos enregistrements des spectres de vibration des oxydes préparés ont été effectuées principalement dans le but de détecter des impuretés éventuelles telles que nitrate et eau. Les fréquences des bandes d'absorption de UO_3 et de U_3O_8 sont portées dans le tableau 5). Les spectres sont représentés figure 6.

Tableau 5

Bandes d'absorption de UO_3 et de U_3O_8

Attribution	UO_3	U_3O_8
extension -U-O-U-	1590 tf	
	910 F	
	740 F	725 F
déformation -U-O-U-		540 F
	470 F	430 F

a) UO_3

D'après la position des principales bandes, nous pouvons exclure la présence de groupes uranyle. Par comparaison avec $\text{UO}_3 \alpha$ (19), il semble possible de caractériser une chaîne $-\text{U}-\text{O}-\text{U}-\text{O}-$, en particulier grâce aux bandes 740 à 470 cm^{-1} . De toutes les harmoniques observées dans le cas de $\text{UO}_3 \alpha$, seule subsiste la raie à 910 cm^{-1} . On n'observe aucune absorption au-dessus de cette fréquence.

Signalons, par contre, qu'en examinant des échantillons de trioxyde résultant de la décomposition de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par chauffage isotherme (290°C) à l'atmosphère ambiante, on observe quelques bandes résiduelles, situées à 1580, 1520, 1300, et 1240 cm^{-1} . Etant donnée l'absence de bande dans la région 3000 cm^{-1} , il semble que les bandes observées puissent être attribuées à des groupes nitrate, dont le mode de liaison ne peut être précisé à partir de ces seuls éléments.

b) U_3O_8

Nos résultats sont très voisins de ceux de Tsuboï (19) ; aussi comme eux nous attribuons les bandes 725 et 430 cm^{-1} respectivement aux vibrations d'extension et de déformation de la chaîne $-\text{U}-\text{O}-\text{U}-\text{O}-$.

VII - CONCLUSION

Au terme de notre étude par spectrographie infra-rouge, il est possible d'esquisser l'évolution des différents composés successifs formés au cours de la décomposition thermique du nitrate d'uranyle hexahydraté. Les trois premiers composés de la série $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui possèdent des spectres voisins, se caractérisent par la présence d'un même motif centré autour de l'atome d'uranium $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les molécules d'eau "libres" dans l'hexahydrate et le trihydrate perturbent peu les liaisons des groupes nitrate et des molécules d'eau, situées dans la sphère de coordination de l'uranium. Le passage du dihydrate au monohydrate entraîne des transformations importantes. D'après l'interprétation que nous avons donnée du spectre du monohydrate, il apparaît que les molécules d'eau sortent de la sphère de coordination de l'uranium, qui ne serait plus entouré dans son plan équatorial que par quatre atomes d'oxygène, au lieu de six dans les hydrates supérieurs, de plus, dans le groupe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, les deux groupes nitrate ne sont plus équivalents.

Au stade du nitrate anhydre, bien que l'interprétation du spectre présente des difficultés, on peut supposer qu'une partie des groupes nitrate reste dans la sphère de coordination de l'uranium, tandis que l'autre partie, responsable des bandes caractéristiques de l'ion NO_3^- , deviendrait en quelque sorte "libre" dans le réseau. Cette destruction partielle du motif $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, dans le nitrate anhydre, s'intensifierait pour conduire à l'oxyde UO_3 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B.M. GATEHOUSE et A.E. COMYNS - J. Chem. Soc. 1958, 3965.
- (2) J.G. ALPRESS et A.N. HAMBLBY - Austr. J. Chem. 1959, 12, 569.
- (3) J.R. FERRARO et A. WALKER - J. Chem. Phys. 1966, 45, 550.
- (4) G. CHOTTARD, J. FRAISSARD et B. IMELIK - Bull. Soc. Chim. 1967, 4331.
- (5) V.M. VDOVENKO, D.N. SUGLOBOV et A.P. TARANOV - Radiokhym. 1964, 6, 559.
- (6) L.H. JONES - Spectrochim. Acta, 1958, 10, 395 ; 1959, 11, 409.
- (7) V.M. VDOVENKO, E.V. STROGANOV et A.P. SOKOLOV - Radiokhym. 1963, 5, 97.
- (8) V.M. VDOVENKO, E.V. STROGANOV, A.P. SOKOLOV et G. LUNGU - Radiokhym, 1962, 4, 59.
- (9) D. HALL, A.D. RAE et T.N. WATERS - Acta cryst. 1965, 19, 389.
- (10) J.C. TAYLOR et M.H. MUELLER - Acta Cryst. 1965, 19, 536.
- (11) G. TOPPING - Spectrochim. Acta, 1965, 21, 1743.

- (12) R.E. HESTER et W.E.L. GROSSMAN - Inorg. Chem. 1966, 5, 1308.
- (13) G. SARTORI et C. FURLANI - Z. Physik. Chem. 1958, 15, 336.
- (14) I. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCI - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 429.
- (15) V.M. VDOVENKO, D.N. SUGLOBOV et V.A. KRASI L'NIKOV - Radiokhym. 1963, 5, 31.
- (16) B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA et B. KEDZIA - Bull. Acad. Poln. Sci. Ser. Sci. Chim. 1964, 12, 243.
- (17) C.C. ADDISON, H.A.J. CHAMP, N. HODGE et A.H. NORBURY - J. Chem. Soc. 1964, 2354.
- (18) H.R. HOECKSTRA et S. SIEGEL - J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, 154.
- (19) M. TSUBOI, M. TERADA et T. SHIMANOUCI - J. Chem. Phys. 1962, 36, 1301.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES COMPOSÉS HYDRATÉS PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

I - INTRODUCTION

* L'étude de la résonance magnétique nucléaire du proton dans les solides permet de résoudre des problèmes de structure moléculaire simples, l'interaction d'un petit nombre de protons (1 à 4), dans un réseau rigide, conduisant à un signal d'absorption de forme caractéristique.

De plus, cette technique permet d'obtenir des renseignements :

- sur la localisation des protons au sein du solide (1), en particulier par la détermination des vecteurs H-H, ou de leur module, selon que la technique s'applique à des monocristaux ou à des poudres ;
- sur les mouvements moléculaires dans le solide et leur évolution en fonction de la température (2).

Pour notre part, nous avons appliqué la RMN à l'étude de deux problèmes distincts concernant :

- la forme d'incorporation des protons dans le composé de formule brute $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en complément des résultats acquis par la spectrographie infra-rouge ;
- la mobilité de l'eau dans les nitrates d'uranyle hexa, tri et di-hydratés.

Après un bref exposé de la bibliographie et de la technique expérimentale, nous développerons les résultats obtenus dans ces deux domaines.

II - BIBLIOGRAPHIE

Aleksandrov et coll. (3) ont étudié, par RMN, les nitrates d'uranyle hexa, tri et dihydratés, sous forme polycristalline, dans le but de préciser la disposition des protons dans ces hydrates. L'étude a été reprise dans le cas de l'hexahydrate sur un échantillon monocristallin, par les mêmes auteurs (4) ; ils obtiennent une valeur de 1,59 Å pour la distance interproton dans la molécule H_2O et mettent en évidence la coexistence, à température ambiante, de molécules H_2O mobiles et figées au sein de l'hexahydrate.

III - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les expériences ont été effectuées sur un spectromètre Varian DP 60, dans les conditions suivantes :

- mode : absorption.
- champ de radiofréquence H_1 : fréquence 60 MHz.
- enregistrement après dérivation.
- modulation H_m : fréquence 20 Hz, amplitude 0,1 à 0,5 gauss à température ambiante, 0,5 à 2 gauss à basse température.

L'abaissement de température était réalisé par circulation d'azote réfrigéré, la température minimum atteinte étant de 77°K.

Les différents composés ont été examinés sous forme polycristalline. Pour les expériences à température ambiante, les échantillons, de 7 à 8 g de produit, étaient contenus dans des tubes de 15 mm de diamètre, scellés sous vide (sauf l'hexahydrate conservé à la pression atmosphérique). Pour les expériences à basse température, les échantillons de 3 g de produit environ, étaient contenus dans des tubes de 10 mm de diamètre, conçus pour permettre la circulation d'azote réfrigéré, tout en maintenant le produit à l'abri de l'humidité atmosphérique.

La pureté des composés examinés a été contrôlée préalablement par détermination de la teneur en Uranium (voir tableau 1), et enregistrement de leur spectre d'absorption infra-rouge.

Tableau 1

Composé	U % exp.	U % calc.
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	47,1	47,4
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$	52,5	53,3
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	55,1	55,3
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	58,2	57,7

IV - RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 - Mode d'incorporation des protons dans le composé de formule brute $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$

Ainsi que nous l'avons vu précédemment (chap. III § IV), le spectre d'absorption infra-rouge de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ implique la présence d'eau sous forme moléculaire au sein de ce composé. Toutefois étant donné qu'il s'agit d'un composé nouveau, il nous a semblé souhaitable de vérifier ce résultat par une méthode différente, d'autant plus que la bande de déformation $\nu_2\text{H}_2\text{O}$, caractéristique, n'avait pu être localisée avec certitude.

La résonance magnétique nucléaire permet d'identifier certains groupements polyatomiques simples dans lesquels sont engagés les protons, grâce à leurs signaux d'absorption caractéristiques. Ainsi dans un solide polycristallin, le signal d'absorption de la molécule H_2O , à l'état figé, est un doublet dont les composantes sont séparées de 11 gauss environ (5). La forme de la courbe d'absorption, la valeur du second moment constituent donc des critères d'identification de la molécule H_2O .

Nous avons examiné $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ à la température ambiante, puis à 77°K. Nous reproduisons figure 1 la 1ère dérivée et la courbe d'absorption du composé à ces deux températures. Les valeurs du second moment sont respectivement 8 et 21 G^2 à 298 et 77°K.

Le faible rapport signal/bruit nous a empêchés de suivre valablement l'évolution du signal en fonction de la température. Nous n'avons donc pas pu établir si le signal obtenu à 77°K correspond bien à celui de l'état rigide. Il est toutefois probable qu'il en diffère assez peu ; nous interprétons donc les résultats dans cette hypothèse.

A 77°K, le signal d'absorption comporte trois maxima : un pic central de faible intensité et deux pics latéraux intenses, situés à ± 5 G. D'après son allure, on pourrait le rapprocher du signal caractéristique d'un arrangement triangulaire de trois protons (6). Toutefois une comparaison plus détaillée avec H_3O^+ met en relief des divergences très nettes aussi bien dans les caractéristiques des signaux - intensités relatives des maxima, écartements des pics latéraux de 10 gauss au lieu de 18 - que dans la valeur des seconds moments - 21 G^2 au lieu de 35 G^2 -. Ceci nous permet d'exclure la présence de H_3O^+ dans $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$. La disposition des maxima secondaires est par contre très voisine de celle du doublet de la molécule H_2O figée (écartements respectifs 10 et 11 gauss). Quant au maximum central il peut indiquer soit l'existence d'un résidu de molécules d'eau mobiles, soit la présence d'une petite quantité d'hydroxyles. Ces deux hypothèses sont compatibles avec la valeur du second moment ; il est difficile de conclure en se basant uniquement sur les résultats de RMN, mais comme le spectre d'absorption infra-rouge ne révèle pas la présence de groupes hydroxyles, la première hypothèse paraît seule devoir être retenue.

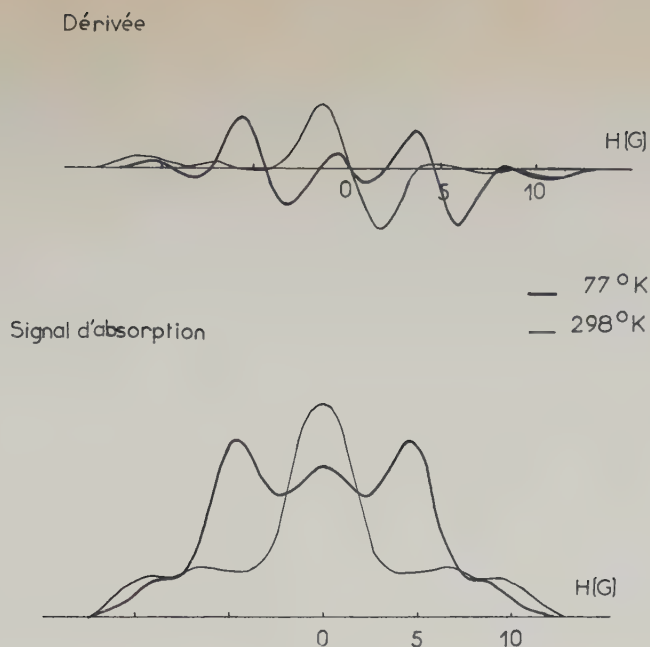


Figure 1 - Dérivée et Signal d'absorption RMN de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 298 et 77°K

A température ambiante, le signal présente également trois maxima disposés de la même manière qu'à basse température, la partie centrale étant cette fois la plus intense ; le second moment est beaucoup plus faible. Ceci indique qu'une partie des molécules d'eau figées à 77°K est alors animée de mouvements de réorientation.

Ces résultats permettent d'établir que dans $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ les protons sont en majorité et plus vraisemblablement en totalité incorporés sous forme d'eau moléculaire, justifiant ainsi la formule proposée.

IV.2 - Mobilité de l'eau dans les nitrates d'uranyle hexa, tri et dihydratés

Rappelons que le signal d'absorption d'une molécule d'eau non figée, donc animée d'un mouvement de réorientation, se présente sous forme d'un doublet, dont l'écartement et l'intensité sont fonction des angles entre l'axe de réorientation et le vecteur H-H d'une part, l'axe de réorientation et le champ directeur H_0 d'autre part. Dans le cas particulier d'un solide polycristallin dans lequel une molécule d'eau est animée d'un mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire au vecteur H-H , le signal d'absorption est un doublet dont l'écartement est moitié de celui de la molécule d'eau à l'état figé.

Dans un réseau non rigide on doit donc s'attendre à observer des modifications du signal d'absorption résultant de la superposition plus ou moins complexe de doublets, chaque doublet correspondant à un type de mouvement des molécules d'eau dans le réseau.

Nous avons examiné successivement les trois hydrates à la température ambiante et à 77°K, et nous avons calculé les seconds moments des courbes d'absorption à ces deux températures. Les valeurs corrigées en fonction de l'élargissement dû à la modulation (7) sont portées dans le tableau 2. Elles coïncident sensiblement avec celles d'Aleksandrov et coll. (3), sauf dans le cas du trihydrate.

Tableau 2

Composé	$\Delta\text{H}^2 (\text{G}^2)$ 298°K	$\Delta\text{H}^2 (\text{G}^2)$ 77°K
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,8	30,8
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16,6	19
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,4	20,2

a) Hexahydrate

A 77°K, nous obtenons un signal d'absorption qui a la forme caractéristique de celui de la molécule d'eau figée (figure 2). La valeur du second moment $30,2 \text{ G}^2$ est voisine des 28 G^2 théoriques. Cette valeur un peu élevée est peut-être due à un léger phénomène de saturation dans les conditions de l'enregistrement.

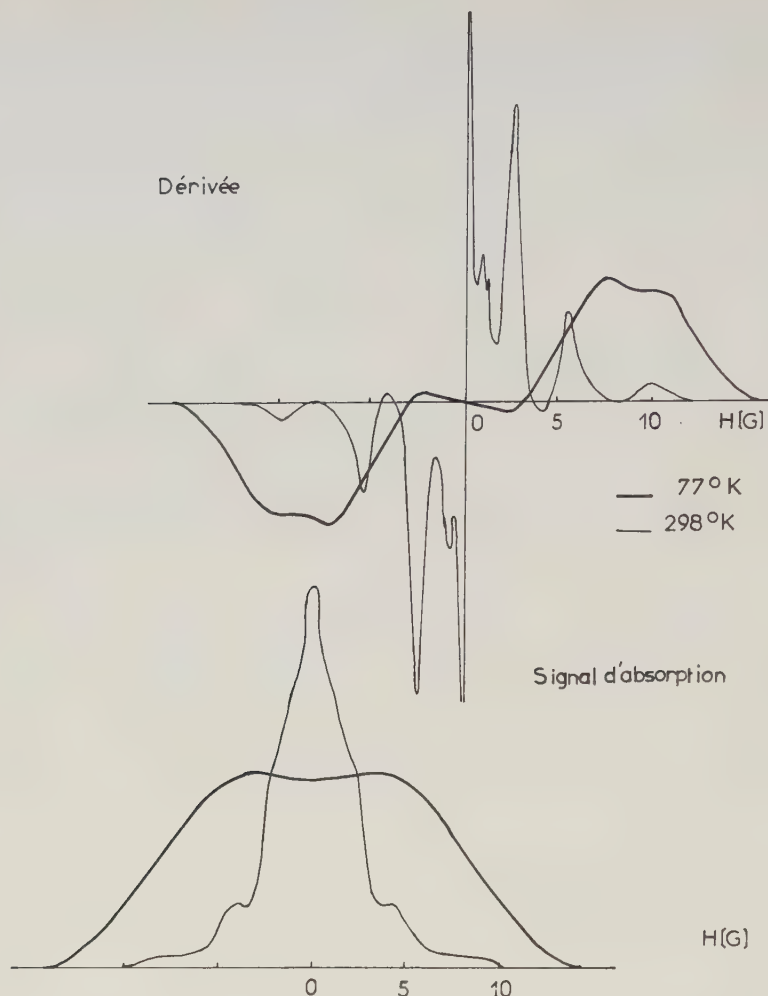


Figure 2 - Dérivée et Signal d'absorption RMN de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 298 et 77°K

Lorsque la température s'élève, on constate vers 120°K l'apparition d'un second doublet plus central (situé à $\pm 3,5 \text{ G}$), dont l'intensité croît aux dépens du premier, puis vers 220°K l'apparition d'une raie centrale dont l'intensité augmente avec la température.

A la température ambiante (figure 2), on observe un doublet situé à $\pm 5 \text{ G}$ environ, et un pic central entouré d'une zone d'épaulements s'étendant entre $\pm 0,5$ et $\pm 2,5 \text{ G}$.

Cette évolution de la forme du signal, à mesure que la température s'élève, traduit l'apparition, à côté des molécules d'eau figées (doublet situé à $\pm 5 \text{ G}$), de molécules d'eau dont la mobilité est croissante ainsi que l'indique l'écartement de plus en plus faible des doublets correspondants. Parallèlement à cette évolution qualitative le rapport eau "mobile"/eau "figée" augmente régulièrement avec la température, comme en témoigne la valeur du second moment qui passe de $30,2$ à $7,8 \text{ G}^2$.

b) Trihydrate

A 77°K, le signal d'absorption (figure 3) est composé de trois pics : un pic central intense et deux pics latéraux situés à $\pm 5 \text{ G}$. Il diffère ainsi du signal de la molécule d'eau figée par la présence du

maximum central. Il n'apparaît donc pas que l'on ait atteint l'état rigide et la forme du signal traduit la présence de molécules encore mobiles à cette température.

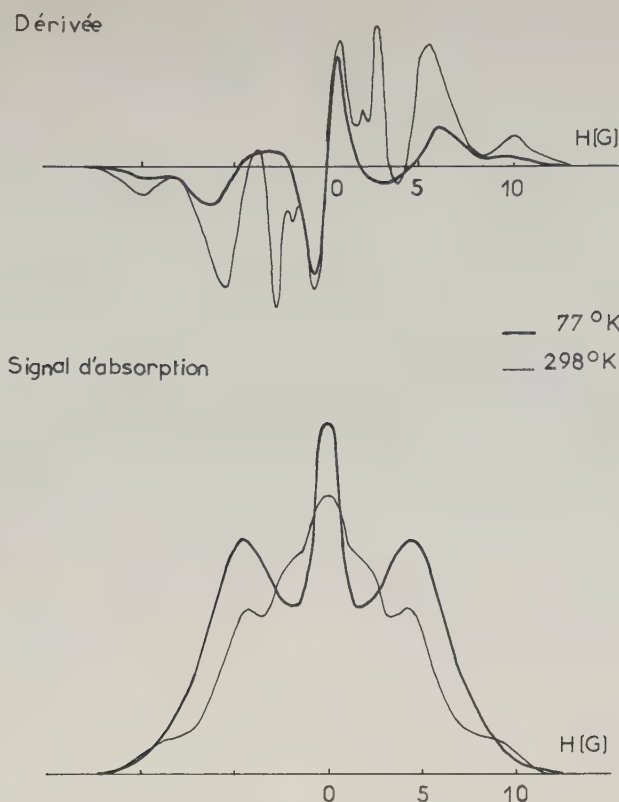


Figure 3 - Dérivée et Signal d'absorption RMN de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ à 298 et 77°K

Lorsque la température s'élève, on constate l'apparition vers 230°K d'un second doublet situé à $\pm 2,5 \text{ G}$, dont l'intensité croît aux dépens de celle du doublet externe. A température ambiante, le signal (figure 3) se compose d'un pic central entouré de deux doublets, l'un intense situé à $\pm 2 \text{ G}$, l'autre beaucoup plus faible situé à $\pm 5 \text{ G}$.

Il apparaît ainsi qu'à la température ambiante, on peut distinguer trois sortes de molécules d'eau : des molécules figées, des molécules de mobilité moyenne se figeant vers -40°C , et des molécules très mobiles non encore figées à la température de liquéfaction de l'azote.

c) Dihydrate

A 77°K, le signal d'absorption (figure 4) est composé de trois pics : un pic central peu intense entouré de deux pics latéraux situés à $\pm 5 \text{ G}$. Là encore il ne semble pas que l'on ait atteint un état tout à fait rigide.

A mesure que la température augmente, on observe une modification du rapport des intensités des maxima central et latéraux, aux dépens de ces derniers. A température ambiante le maxima central est le plus intense.

On constate ainsi un accroissement régulier de la proportion d'eau mobile avec l'élévation de la température, ce que traduit également l'évolution du second moment qui décroît régulièrement.

d) Conclusions

A 77°K, seul l'hexahydrate présente un ensemble de molécules d'eau dans un état figé ; dans les hydrates inférieurs, il subsiste une faible quantité d'eau encore mobile à cette température, le domaine de température dans lequel s'exerce l'influence des mouvements moléculaires sur la largeur du signal apparaissant ainsi très étendu.

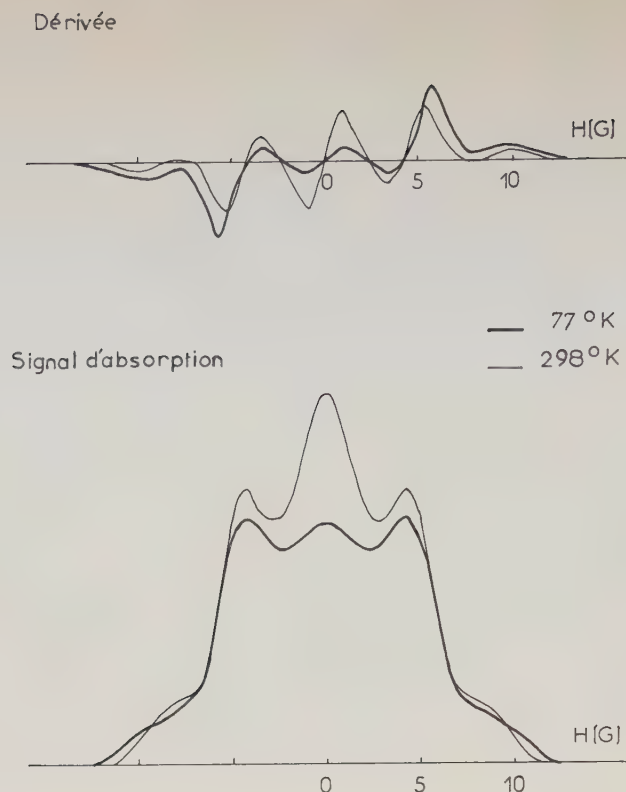


Figure 4 - Dérivée et Signal d'absorption RMN de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 298 et 77°K

A la température ambiante, on retrouve clairement dans les signaux des trois hydrates le schéma simple caractéristique du dihydrate - un maximum central flanqué de deux maxima latéraux à ± 5 G - qui traduit la coexistence de molécules d'eau très mobiles à côté de molécules d'eau figées. Le trihydrate et l'hexahydrate possèdent en plus un ou plusieurs doublets plus centraux correspondant à des molécules d'eau de mobilité intermédiaire ; la différence essentielle entre l'hexahydrate et le trihydrate réside dans les proportions relatives de ce type de molécules. En spectrographie infra-rouge, nous avons pu définir des bandes de vibration, caractéristiques des molécules d'eau coordonnées à l'atome d'uranium, que l'on retrouvait dans les trois hydrates ; à ces bandes s'ajoutaient, dans les tri et hexa-hydrates, des bandes caractéristiques des molécules d'eau libres. Il semble bien que l'on puisse faire correspondre aux molécules d'eau "libres" des tri et hexahydrates les molécules douées d'une mobilité moyenne, tandis que les molécules d'eau coordonnées des trois hydrates seraient en partie fixes et en partie mobiles, dans des proportions variables selon la température et la nature de l'hydrate.

Ainsi les résultats obtenus par spectrographie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire s'accordent sur le fait que l'arrangement $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ du dihydrate est le motif de base pour les hydrates supérieurs ; la RMN permet en plus d'attribuer différentes mobilités aux molécules d'eau coordonnées et "libres", à température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.E. PAKE - J. Chim. Phys. 1953, 50, C104.
- (2) E.R. ANDREW - J. Chem. Phys. Solids 1961, 28, 9
- (3) N.M. ALEKSANDROV, V.M. VDOVENKO, A.P. SOKOLOV et V.A. SCHERBAKOV - Zhur. Strukt. Khym. 1963, 4, 762.

- (4) V.M. VDOVENKO, N.M. ALEKSANDROV, A.P. SOKOLOV et V.A. SHCHERBAKOV - Dokl. Akad. Nauk SSSR 1966, 170, 618.
- (5) G.E. PAKE - J. Chem. Phys. 1948, 16, 327
- (6) E.R. ANDREW et R. BERSOHN - J. Chem. Phys. 1950, 18, 159.
- (7) E.R. ANDREW - Phys. Rev. 1953, 91, 425

CONCLUSION

Les résultats auxquels nous sommes parvenus dans les divers domaines abordés ici et concernant soit les méthodes de préparation, soit l'étude des composés isolés peuvent être résumés ainsi :

DECOMPOSITION THERMIQUE. PREPARATION DES COMPOSES

Nous avons tiré parti des avantages de la méthode de décomposition thermique à pression constante, mise au point par Rouquerol en vue du traitement thermique de solides actifs, dans le cas très différent de la décomposition d'un sel hydraté.

Cette méthode s'est ainsi révélée très efficace pour suivre les différentes étapes de la déshydratation du nitrate d'uranyle hexahydraté ; elle nous a permis en particulier de mettre en évidence un plus grand nombre d'hydrates intermédiaires que celui obtenu par la thermogravimétrie classique : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Nous avons pu constater, aussi que la dénitrification conduisait directement au trioxyde d'uranium, sans formation de composé intermédiaire.

La méthode utilisée, qui s'est révélée très fine du point de vue analytique, permet également de préparer par une voie nouvelle le trihydrate et le dihydrate du nitrate d'uranyle et même le nitrate anhydre. Ce dernier résultat est intéressant car les nitrates métalliques anhydres, à caractère covalent, ne sont pas réputés s'obtenir à partir de leurs hydrates. Elle permet de préparer le nitrate d'uranyle monohydraté, parfois cité mais jamais isolé depuis les travaux de Forcrand.

Nous avons précisé certaines conditions de formation et de stabilité de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ainsi sa formation, lors de la décomposition de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nécessite une tension minimum de vapeur d'eau. Son domaine d'existence en température est limité par la réaction de deshydratation conduisant au nitrate anhydre et par une réaction de dénitrification beaucoup plus lente. Enfin, il s'obtient aussi bien par deshydratation du dihydrate, que par hydratation du nitrate anhydre, ce qui le fait apparaître comme un composé stable.

ETUDE DES COMPOSES

Les différents composés ainsi préparés ont été étudiés par diffraction des rayons X, spectrographie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire. Voyons ce que ces différentes méthodes nous ont apporté à la connaissance des produits considérés.

Nitrates d'uranyle hexa, tri et di-hydratés.

Connus depuis longtemps, ils avaient déjà été étudiés par ces différentes techniques. Notre travail a porté principalement sur l'évolution des caractéristiques de l'eau au sein de chaque composé, lors du passage de l'hexahydrate au dihydrate. Les résultats obtenus par spectrographie infra-rouge et résonance magnétique nucléaire sont complémentaires la première de ces techniques nous renseignant sur les liaisons interatomiques et l'autre sur la mobilité des molécules d'eau au sein du solide.

Dans les trois hydrates, nous avons mis en évidence le motif constitutif du dihydrate, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans lequel les deux groupes nitrate et les deux molécules d'eau appartiennent à la sphère de coordination de l'uranium ; ces molécules d'eau sont en partie fixes et en partie très mobiles dans les proportions variant selon la nature de l'hydrate et la température. Dans les tri et hexa-hydrates, il existe en plus de l'eau de coordination une quantité croissante de molécules d'eau "libres" uniquement liées à l'eau de coordination par liaison hydrogène ; elles sont douées d'une mobilité moyenne et se figent à -40°C dans le trihydrate, à -150°C dans l'hexahydrate.

Nitrate d'uranyle monohydraté

Contrairement aux précédents, il s'agit d'un composé n'ayant jamais été étudié. Nos résultats doivent donc être considérés sous le double aspect de son identification et de la détermination de sa structure moléculaire. Sur le plan analytique, nous l'avons caractérisé le composé par un diagramme de poudre et un spectre infra-rouge reproductibles.

En ce qui concerne la structure moléculaire, la spectrographie infra-rouge, grâce à l'étude du spectre de l'homologue deutérié, et la résonance magnétique nucléaire à basse température, ont montré indépendamment la présence de molécules d'eau au sein du composé, légitimant la formule $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. D'après le spectre de vibration, cette eau ne semble pas située dans la sphère de coordination de l'uranium, qui ne comprend que les deux groupes nitrates bicoordinés à l'atome métallique, mais liée à l'un des oxygènes terminaux des groupes nitrate, par une forte liaison hydrogène.

Nitrate d'uranyle anhydre

Nous avons obtenu un diagramme de poudre caractéristique de ce composé. Par ailleurs, l'étude du spectre infra-rouge nous a permis de caractériser les différentes entités polyatomiques présentes dans le réseau cristallin : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, NO_3^- et UO_2^{2+} . Il ne nous a pas été possible de préciser un arrangement de ces motifs, ce qui nécessiterait, une étude de la structure par diffraction des rayons X.

Remarquons que la présence d'ions nitrate facilite peut-être l'obtention de ce nitrate anhydre à partir de ses hydrates, ce passage n'étant en général possible que pour les nitrates à caractère ionique.

Ce travail nous a conduits à une connaissance approfondie du passage du nitrate d'uranyle hexahydraté au trioxyde d'uranium, et des composés correspondant à chaque étape de la décomposition.

Manuscrit reçu le 11.12.68

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I - DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ SOUS PRESSION CONSTANTE .	7
I - Introduction	7
II - Méthode de décomposition	8
II-1 - Principe de la méthode	8
II-2 - Appareillage	8
II-3 - Qualités de la méthode	9
III - Décomposition thermique	9
III-1 - Essais Préliminaires	9
III-2 - Décomposition thermique	11
III-3 - Influence des conditions opératoires	12
IV - Conclusion	14
Bibliographie	15
CHAPITRE II - A) ETUDE ANALYTIQUE DES COMPOSES ISOLEES AU COURS DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	17
I - Analyse chimique	17
I-1 - Dosage de l'uranium	17
I-2 - Dosage de l'azote	17
I-3 - Dosage de l'eau	17
I-4 - Résultats	18
II - Analyse radiocristallographique	18
II-1 - Données bibliographiques	18
II-2 - Technique expérimentale	19
II-3 - Résultats	19
III - Conclusion	21
B) CONDITIONS D'EXISTENCE ET DE STABILITE DE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	22
I - Mise en évidence par thermogravimétrie.	22
II - Stabilité thermique	23
III - Autres méthodes d'obtention	24
IV - Conclusion	24
Bibliographie	25

	Pages
CHAPITRE III - MODES DE LIAISON DES GROUPEMENTS NO_3 ET H_2O AU SEIN DES COMPOSES INTERMEDIAIRES : ETUDE PAR I.R.	27
I - Introduction	27
II - Partie expérimentale	27
II-1 - Enregistrement des spectres	27
II-2 - Préparation des composés deutériés	27
III - Etude des hydrates à 6, 3, 2 H_2O	28
III-1 - Bibliographie	28
III-2 - Résultats et discussion	28
IV - Etude de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	34
V - Etude du nitrate anhydre	36
V-1 - Bibliographie	36
V-2 - Résultats et discussion	37
VI - Etude des oxydes	39
VII - Conclusion ,	40
Bibliographie	40
CHAPITRE IV - ETUDE DES COMPOSES HYDRATES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.	43
I - Introduction	43
II - Bibliographie	43
III - Technique Expérimentale	43
IV - Résultats et discussion	44
IV-1 - Nature des groupements contenant les protons	44
IV-2 - Mobilité de l'eau dans les nitrates d'uranyle hexa, tri et dihydratés.....	45
Bibliographie	48
CONCLUSION	51
Décomposition thermique. Préparation des composés	51
Etude des composés	51

DEUXIEME THESE

Propositions faites par la Faculté

APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Vu et approuvé

Paris, le 22 janvier 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu,

et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie de Paris

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Publications scientifiques et littéraires

TYPO - OFFSET

05 - GAP - Téléphone 14.23 14.24

Dépôt légal 259 - 1970

